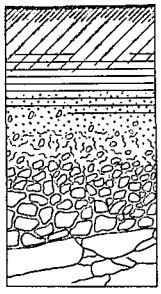
P. SEGALEN

LE FER DANS LES SOLS



OFFICE DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

ET TECHNIQUE OUTRE-MER

ORSTOM

INITIATIONS — DOCUMENTATIONS TECHNIQUES

LE FER DANS LES SOLS

par

P. SEGALEN

Directeur de Recherches de l'O.R.S.T.O.M.

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

PARIS

1964

TABLE DES MATIÈRES

Pages

INTRODUCTION 3

CHAPITRE 1 - LE FER ET SES PROPRIETES.

1. Rappel de quelques caractéristiques ioniques..... 5
2. Précipitation des hydroxydes et produits de solubilité..... 6
3. Complexes et chelates ; définitions, exemples..... 8
4. Potentiel d'oxydo-réduction ; définitions, lois générales, potentiel normal, diagramme d'équilibre entre Fe^{3+} et Fe^{2+} ; relation entre Fe^{2+} et le pH..... 14
5. Conclusions..... 17
6. Bibliographie.....

CHAPITRE 2 - LE FER DANS LES MINERAUX ET LES ROCHES

1. Le fer dans l'écorce terrestre..... 20
2. Le fer dans les minéraux : minéraux accessoires, minéraux constitutifs des roches ; les minéraux secondaires 21
3. Transformations des minéraux. Altération des roches et des minéraux dans la nature ; au laboratoire ; le sort du fer 27
4. Les minerais de fer. Les types de gisement ; les gisements d'altération ; essais d'explication générale..... 30
5. Résumé et conclusions..... 32
6. Bibliographie..... 33

CHAPITRE 3 - LES MINERAUX FERRUGINEUX D'INTERET PEDOLOGIQUE. DEFINITIONS ET STRUCTURES

1. Les silicates ferrugineux : nontronite, illites, vermiculites, chlorites, pseudo-chlorites..... 37
2. Les hydroxydes : goethite et lépidocrocite..... 40
3. Les oxydes : hématite, maghémite, magnétite, wustite..... 43
4. Produits mixtes..... 46
5. Produits amorphes..... 46

Pages

6. Résumé et conclusions 48
7. Bibliographie 48

CHAPITRE 4 - MODES DE CARACTERISATION DES PRODUITS FERRUGINEUX DU SOL.

1. Quelques constantes physiques 52
2. Analyse chimique 53
3. Analyse thermo-pondérale 53
4. Analyse thermique différentielle 54
5. Propriétés magnétiques 56
6. Diffraction des rayons X 56
7. Absorption dans l'infra-rouge 57
8. Mesure de la surface spécifique 57
9. Résumé et conclusions 59
10. Bibliographie 60

CHAPITRE 5 - LE FER DANS LES SOLS.

1. Teneurs en fer de quelques catégories de sols : en régions tempérées et tropicales 63
2. Les différents produits ferrugineux dans les sols : oxydes et hydroxydes, silicates, liaisons avec matière organique et argile 65
3. Résumé et conclusions 67
4. Bibliographie 67

CHAPITRE 6 - SYNTHESE DES PRODUITS FERRUGINEUX DU SOL.

1. Synthèse des silicates 70
2. Synthèse des oxydes et hydroxydes 70
3. Résumé 72
4. Bibliographie 72

CHAPITRE 7 - LA MOBILISATION DU FER DANS LE SOL

1. Le potentiel d'oxydo-réduction du sol. Notion de rH_2, valeurs obtenues, relations avec les phénomènes du sol 74
2. Réduction du fer ferrique en fer ferreux sous l'influence des microorganismes.. 77
3. Migration du fer dans le sol et dans les eaux 79
4. Précipitation du fer 81
5. Influence du soufre 82
6. Résumé et conclusions 83
7. Bibliographie 83

Pages

CHAPITRE 8 - RELATIONS ENTRE LE FER, LA MATIERE ORGANIQUE ET L'ARGILE DU SOL.

Introduction. Le complexe argilo-humique 87

1. Liaisons fer-humus ; mise en évidence directe et indirecte 88
2. Liaisons fer-argile. Fixation du fer sur l'argile. Nature des liaisons entre le fer et l'argile 89
3. Liaisons entre le fer, l'humus et l'argile : ponts métalliques, forces de Van der Waals 90
4. Résumé et conclusions 96
5. Bibliographie 97

CHAPITRE 9 - L'IMMOBILISATION DU FER DANS LE SOL.

Introduction ; quelques définitions 100

1. L'accumulation du fer dans le sol ; modes d'accumulation ; microstructure 101
2. Le concrétionnement ; en zone tempérée ; en zone intertropicale 103
3. Le cuirassement ; caractéristiques, localisation, genèse, destruction 105
4. Résumé et conclusions 108
5. Bibliographie 109

CHAPITRE 10 - LE ROLE DU FER DANS LA FORMATION DE QUELQUES GRANDES CATEGORIES DE SOLS.

1. La formation de gley et pseudogley 112
2. La podzolisation 113
3. La ferrallitisation. Migration du fer 115
4. Résumé et conclusions 117
5. Bibliographie 118

CHAPITRE 11 - QUELQUES PROPRIETES DU SOL EN RELATION AVEC LE FER.

1. La couleur du sol 119
2. La structure du sol 120
3. L'eau du sol 121
4. La fertilité du sol : chlorose ; assimilation du phosphore ; la toxicité du fer ferreux ; rôle du fer dans le développement du riz 121
5. Résumé et conclusions 124
6. Bibliographie 125

CHAPITRE 12 - LES TECHNIQUES D'EXTRACTION DU FER DU SOL

1. Classification des types de produits ferrugineux du sol 128
2. Extraction par réactifs concentrés et forts 129
3. Extraction par réduction ; par agents biologiques; par l'hydrogène sulfuré ; par l'hydrogène naissant 129

Pages

4. Extraction par les complexants et autres réactifs..... 131
5. Extraction par dissolution photolytique..... 132
6. Cinétique de l'extraction..... 132
7. Le fer ferreux..... 132
8. Résumé et conclusions..... 132
9. Bibliographie..... 133

CHAPITRE 13 - LE DOSAGE DU FER.

1. Séparation du fer de l'alumine..... 135
2. Dosage gravimétrique..... 135
3. Dosage volumétrique : à l'état de Fe^{2+}, de Fe^{3+} ; par complexométrie..... 136
4. Dosage colorimétrique ; à l'état de Fe^{3+}, de Fe^{2+}..... 137
5. Dosage du fer ferreux du sol..... 138
6. Résumé..... 138
7. Bibliographie..... 139

CONCLUSIONS 140

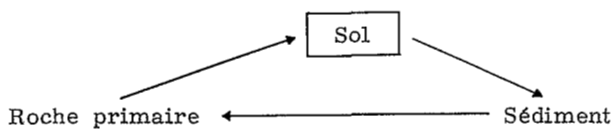
Index des auteurs 141

Index des matières 147

INTRODUCTION

Le fer appartient à une série d'éléments dont les numéros atomiques vont de 22 à 28 et qui comprend, en outre, le titane, le vanadium, le chrome, le manganèse, le cobalt et le nickel. Cette série d'éléments a été dénommée "ferrides".

Le fer est un des éléments les plus abondants de l'écorce terrestre qui en contient près de 5 %. C'est très probablement un des constituants essentiels du noyau ; il est également présent dans les météorites et les poussières cosmiques: GOLDSCHMIT(*), GRJEBINE (1). Le fer est contenu dans la grande majorité des roches et plus spécialement dans celles qui sont qualifiées de basiques (gabbros, péridotites, etc.). Au cours de la succession des transformations de l'écorce terrestre, ces roches passent des profondeurs à la surface du globe. Les modifications subies alors par ces roches au niveau de la biosphère amènent l'incorporation du fer à des matériaux nouveaux. Il pourra, ensuite, retourner au fond des mers où il sera réincorporé aux matériaux de l'écorce et aura ainsi, par des voies variées, accompli un véritable cycle qu'on peut grossièrement schématiser de la manière ci-après :



Par roche primaire, il faut entendre toute espèce de roche susceptible de subir dans la biosphère des transformations amenant l'apparition d'un matériau nouveau, le sol. Celui-ci est également susceptible de se transformer, de disparaître, tandis que ses éléments constitutifs, après des arrêts plus ou moins longs sur le continent, parviennent toujours à la mer. A partir de ce moment, les modifications nécessaires pour que le matériau redevienne "roche primaire" ne concernent plus le pédologue, mais le géologue: RANKAMA et SAHAMA, (2).

Les modifications subies par le matériau ferrugineux, dans la biosphère, les caractéristiques des produits obtenus, sont essentiellement dues aux propriétés particulières du métal et de ses ions, et, tout spécialement la facilité avec laquelle il change de valence et forme des complexes avec un nombre élevé de produits organiques et minéraux.

Ces deux propriétés fondamentales permettent de comprendre la diversité des formes que revêt le fer dans le sol, la facilité avec laquelle il réagit avec des produits minéraux ou organiques, sa sensibilité à l'action de certains agents biologiques. C'est à elles également qu'il faut faire appel pour comprendre les mécanismes aboutissant à la migration, dans le sol et hors de celui-ci, l'immobilisation provisoire ou définitive des produits ferrugineux et tout spécialement dans les sols de la zone intertropicale.

L'on passera en revue successivement quelques propriétés du fer et de ses composés, les minéraux ferrugineux d'intérêt pédologique et leurs modes de caractérisation, les constituants ferrugineux du sol et leur synthèse.

(*) Cf. chap 2, p. 20

On étudiera ensuite le dynamisme du fer dans les sols, sa mobilisation, les liaisons avec l'argile et l'humus, son immobilisation, ses rapports avec la genèse de quelques sols. Des indications seront données sur le rôle du fer dans quelques propriétés physiques du sol et la fertilité.

On donnera enfin des précisions sur les méthodes d'extraction et de dosage du fer du sol.

BIBLIOGRAPHIE

(1) GRJEBINE (T.), 1963 - Accumulation de poussières cosmiques sur la terre. C.R.A.S. 256, 17, 3735-3738.

(2) RANKAMA (K.), SAHAMA (T.G.), 1960 - Geochemistry 4e Ed. The University of Chicago Press. 912 p.

CHAPITRE PREMIER

LE FER ET SES PROPRIÉTÉS

1. - RAPPEL DE QUELQUES CARACTERISTIQUES IONIQUES

La place du fer dans la classification périodique des éléments est : VIIIe colonne, 4e ligne ; il est voisin de Ni et Co, Mn et Cr. Son numéro atomique est 26, sa masse atomique 55,8.

Valences. Le fer présente deux valences 2 et 3 auxquelles correspondent deux séries de sels : ferreux et ferriques. On représente les ions par :

Fe^{++} ou Fe^{2+} et Fe^{+++} ou Fe^{3+}.

On sait qu'il existe également des produits où la valence est 5 ou 6. Ils sont liés à des conditions à la fois oxydantes et alcalines et ne sont pas connus dans les sols.

Rayons ioniques. Les rayons ioniques sont (suivant les auteurs)(*) pour

Fe^{2+} : 0,75 à 0,83 Å

Fe^{3+} : 0,53 à 0,67 Å

Les rapports ρ entre le rayon du cation et celui de l'anion oxygène auront les valeurs suivantes :

Fe^{2+}/O^{2-} ρ = 0,57 à 0,62

Fe^{3+}/O^{2-} ρ = 0,40 à 0,50

Nombre de coordination.

Pour Fe^{2+} ce nombre sera 6. L'ion ferreux pourra occuper des positions octaédriques. Pour Fe^{3+} le nombre sera également 6 et l'ion ferrique occupera également des sites octaédriques. Mais en raison de la valeur assez faible de ρ, il pourra également occuper des positions tétraédriques, ce qui en principe n'est pas possible (ion trop gros) pour Fe^{2+}. Donc, les nombres 6, et parfois 4, conviennent.

De fait, le fer ferreux se trouve en position octaédrique dans la plupart des minéraux phylliteux trioctaédriques, où il remplace le magnésium (greenalite, minnésotaïte, vermiculite, chlorites, etc.). En principe, on ne devrait pas le trouver en position tétraédrique, en raison de sa dimension trop élevée. Cependant, récemment, CLOOS, GASTUCHE et CROGAERT (16) en étudiant la constitution de la glauconite, sont amenés à placer Fe^{3+} en position tétraédrique, malgré la grosseur de l'ion.

(*) On pourra consulter KETELAAR (J.A.A.) : Liaisons et propriétés chimiques p. 23 ; PAULING (L.). The nature of the chemical bond p. 518.

Le fer ferrique occupe le plus souvent des position octaédriques. C'est la règle dans les oxydes et hydroxydes et dans la plupart des silicates (saponite, berthierine, nontronite, etc.). Il est moins fréquent de trouver Fe^{3+} au centre de tétraèdres. C'est le cas cependant de la cronstedtite, où une partie du fer est en position tétraédrique.

Propriétés chimiques.

Pour l'ensemble des propriétés des ions ferreux et ferriques, on se reportera aux traités d'analyse chimique tant qualitative que quantitative. Cependant, en raison de leur importance en pédologie, il sera insisté sur quelques propriétés : précipitation des hydroxydes, complexes et chelates, potentiel d'oxydo-réduction.

2. - PRECIPITATION DES HYDROXYDES

Celle-ci a été étudiée en détail par BEZIER (8, 9) et CHARLOT (14, 15)

Fe^{2+} et Fe^{3+} sont des ions acides

$$Fe^{2+} + 2\ OH^- \longrightarrow Fe\ (OH)_2$$

Cette réaction débute dès pH 6,0 ; la précipitation est complète dès pH 7,8.

$$Fe^{3+} + 3\ OH^- \longrightarrow Fe\ (OH)_3$$

La réaction s'amorce dès pH 2,3 ; elle est complète dès pH 3,4.

L'hydroxyde ferreux précipité dans des conditions parfaitement privées d'oxygène est blanc. La présence d'oxygène provoque la précipitation de produits impurs verts appelés "green rusts" par G. KELLER (thèse) cité par BERNAL et al(*).

L'hydroxyde ferrique peut être de couleur jaune ou brune, suivant le mode de précipitation.

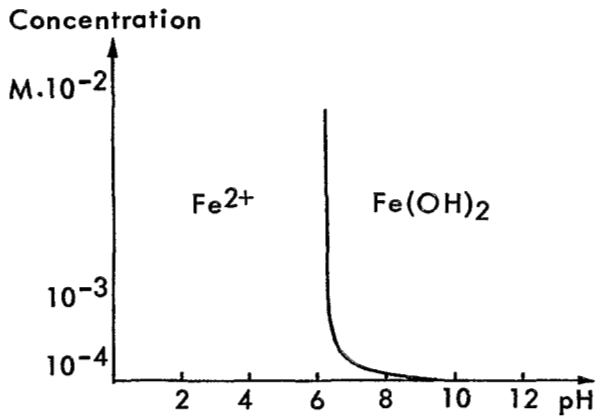


Figure 1 - Diagramme de précipitation de l'hydroxyde ferreux à partir de l'ion ferreux.

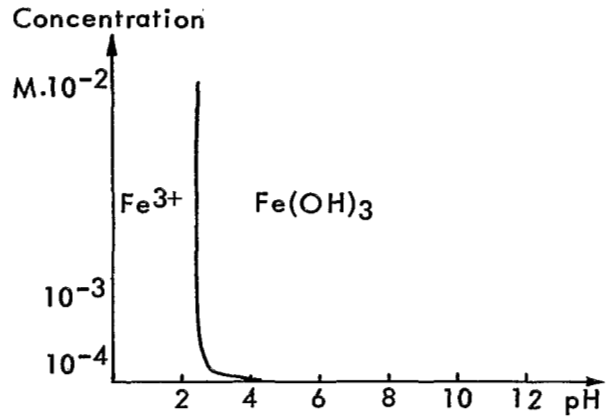


Figure 2 - Diagramme de précipitation de l'hydroxyde ferrique à partir de l'ion ferrique.

(*) Cf. chapitre 3, p. 46

Ferrites et Ferrates.

En milieu très fortement alcalin, on obtient les ions $Fe_{II}\ O_2^{--}$ et $Fe_{III}\ O_2^{-}$. Le fer est attaqué, lentement à froid, plus rapidement à chaud, par la soude en donnant d'abord $Fe\ O_2^{--}$ qui s'oxyde rapidement en $Fe\ O_2^{-}$. L'hydroxyde ferrique se dissout à pH élevé en donnant $Fe\ O_2^{-}$.

On connaît différents ferrites alcalins (de sodium, potassium, lithium, etc.). Le ferrite de sodium se présente sous deux variétés.

$FeO_2Na\ \gamma$ est rhomboédrique ; le fer est en position octaédrique.. Ce produit a été étudié par CHAUDRON(*) et GOLDZSTAUB(*).

$FeO_2Na\ \alpha$ est orthorhombique ; le fer est en position tétraédrique. Préparé par DODERO et DEPORTES (21), sa structure a été étudiée par THERY et COLLONGUES (38), BLUM et BERTAUT (7).

L'hydrolyse de ces ferrites conduit à des produits variés dont le sesquioxyde magnétique $\gamma\ Fe_2\ O_3$ et la magnétite qui est une ferrite ferreuse $(Fe\ O_2)_2\ Fe$.

Des composés du fer possédant des valences supérieures à 3 sont connus depuis longtemps. Les ferrates $Fe\ O_3^{-}$ ont fait l'objet de travaux récents de SCHREYER (36), puis THOMSON, OCKERMANN et SCHREYER (39), aux U.S.A., ainsi que ceux de SCHOLDER, BUNSEN, KINDERWATER et ZEISS (35) en Allemagne.

Produits de solubilité des hydroxydes.

Ces produits ont été calculés par de nombreux auteurs, et les valeurs variaient beaucoup (ARDEN (2), BEZIER (8, 9), BRITTON (11), etc.).

<u>$Fe\ (OH)_2$</u> de $7.\ 10^{-13}$ à $2,5.\ 10^{-21}$. Une valeur du même ordre avait été confirmée par BRITTON ($4,5.\ 10^{-21}$) en 1925. ARDEN a repris les mesures en milieu parfaitement désoxygéné (en courant d'hydrogène pour éviter tout risque de Fe^{3+} ou d'oxygène).

Il a trouvé : $2,4.\ 10^{-14}$ à un pH de 8,1.

pour BERNAL et al(*), $1,1 \cdot 10^{-14}$.

<u>$Fe\ (OH)_3$</u> Les valeurs obtenues varient entre 10^{-35} et 10^{-38}. D. BEZIER obtient 10^{-37} ; EVANS et PRYOR (22) $10^{-35,5}$.

<u>$Fe_3\ (OH)_8$</u> ARDEN a montré que, lorsqu'on avait un produit en proportion variable de Fe^{2+} et Fe^{3+}, il précipitait un hydroxyde "ferrosique" dont le produit de solubilité était $6,4.\ 10^{-18}$ et correspondant à la formule $Fe_3\ (OH)_8$.

Existence d'ions ferreux et ferriques dans un sol.(**)

Dans un chapitre ultérieur, nous verrons que l'existence de l'ion ferreux est lié à des conditions réductrices qui n'existent que dans des catégories particulières de sols (hydromorphes) ; par exemple dans un sol normalement aéré, il ne peut donc exister que du fer ferrique. En raison de la figure 2, l'ion ferrique a peu de chances de subsister, car on ne descend que bien rarement au-dessous de pH 4,0 ; le fer ferrique échangeable paraît bien peu probable.

Par la suite, différents auteurs ont examiné les possibilités d'existence du fer (et de l'aluminium) échangeable sur le complexe absorbant d'un sol. BOWER et TRUOG (10) ont apporté des arguments en faveur de l'existence de $Fe\ (OH)_2^{+}$ et $[Fe\ (OH)_2,\ 4\ H_2O\ ]^{+}$ dans les sols acides. HEM et CROPPER (24), dans le diagramme d'équilibre des différentes formes du fer (fig. 7, p. 15) montrent

(*) Cf. chap. 3, p. 46.

(**) Rappelons que le passage de Al^{3+} à $Al\ (OH)_3$ s'effectue vers pH 4,0 ; l'existence d'ions aluminium est donc possible dans les sols très acides. Le passage de Mg^{2+} à $Mg\ (OH)_2$ se produit à pH 11,0.

l'existence à pH acide de $Fe(OH)^{2+}$ et $Fe(OH)_2^+$, ce dernier pouvant subsister entre 3,5 et 4,5. D'HOORE(*) est également favorable à l'existence d'ions hydroxylés. VENEMA (40) estime que, dans les sols acides, le fer ionique fixé au complexe absorbant sous une des formes précédentes ne peut être extrait que par une solution tamponnée à un pH suffisamment acide. SCHNITZER et SKINNER (34) ont apporté des arguments nouveaux en faveur de l'existence, entre pH 3 et 5 de formes partiellement hydroxylées du fer dans le sol.

JOFFE et MAC LEAN (25) examinant les conditions d'existence des ions Fe^{3+} et Al^{3+} dans un sol, constatent que ces ions ne peuvent exister que dans le cas de sols très acides, ou bien au voisinage des racines (secrétions acides) ou bien des centres de nitrification où de petites quantités de fer soluble peuvent subsister temporairement. Lorsqu'on traite un sol par un sel neutre ($Ba\ Cl_2$) on obtient des teneurs assez fortes de Al^{3+} et Fe^{3+} qui sont dues à l'acide produit par la réaction d'échange.

3. - COMPLEXES ET CHELATES

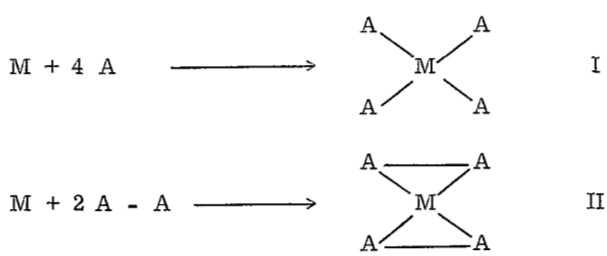
3.1 - **Definitions.**

Ces composés prennent naissance quand un ion métallique, accepteur d'électrons, se combine avec un donneur d'électrons. D'après les théories développées par KOSSEL, la cohésion du complexe est assurée par l'attraction électrostatique entre des ions de signe opposé. Ces ions constituent un édifice dont la structure (tétraèdre, octaèdre, cube, etc.) et la stabilité sont déterminées par le rapport des rayons ioniques du cation et de l'anion en présence(**).

Presque tous les métaux sont susceptibles d'être engagés dans des complexes. Les donneurs d'électrons sont beaucoup moins nombreux et sont le plus souvent S, O ou N.

Différence entre complexe et chélate. Elle a été explicitée clairement par MARTELL et CALVIN (29), et SCHEFFER, ULRICH et HIESTERMANN (33).

Si un métal M accepte 4 électrons d'un donneur A, on peut avoir



Dans la formule I, les ions A sont indépendants les uns des autres ; il s'agira d'un *complexe*. Dans la formule II, il existe un pont entre les 2 A, le métal est pris dans une sorte de double pince ; il s'agira d'un *chelate*.

Exemples de complexe et chelates où l'ion métallique est Fe^{3+}.

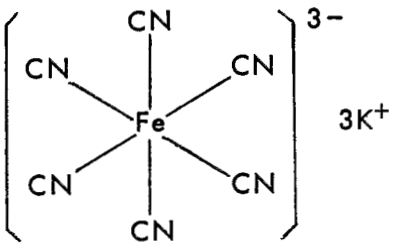
a) Complexes - On distingue une partie interne où le métal est lié aux ions en nombre égal au nombre de coordination. Elle constitue un gros anion dont l'excès de charge est compensé par des cations formant une enveloppe extérieure.

(*) Cf. chapitre 8, p. 94.

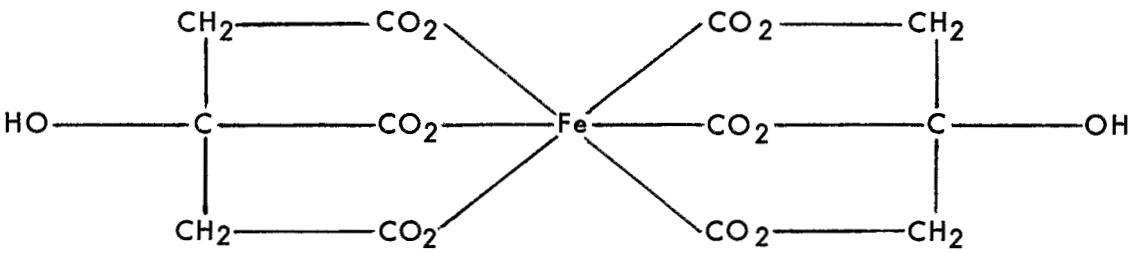
(**) Voir en particulier: BAILAR (4), PASCAL (30).

Ferrocyanure	$[Fe\ (CN)_6]\ K_4$
Ferricyanure	$[Fe\ (CN)_6]\ K_3$

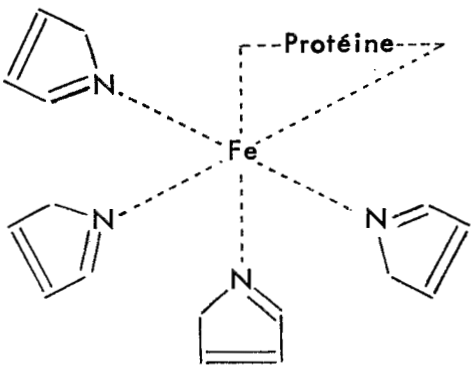
On peut les représenter de la manière suivante :



b) Chelate - Avec l'acide citrique (entre autres) le fer constitue un chélate.



Un chélate naturel est constitué par l'hémoglobine où le fer est relié à 4 noyaux pyrroliques et à une protéine et peut s'écrire :



Le Fer est probablement relié à 2 N dans la protéine.

3.2 - **Etude de quelques complexes du Fer.**

3.2.1 - Complexes ferro et ferrisiliciques : ces complexes ont fait l'objet de travaux de DEMOLON et BASTISSE (5, 18, 19, 20). Dès 1938, ces auteurs étudiaient l'action de divers anions sur la précipitation des hydroxydes ferriques et ferreux. Si, dans une solution de sel ferrique, on verse un silicate de potasse, on obtient d'abord un précipité d'hydroxyde ; si on continue d'ajouter du silicate, ce précipité se redissout en formant un ion complexe.

Les complexes ferrisiliciques sont électronégatifs, dialysables, peuvent migrer en présence de calcaire et quantités modérées d'ions Ca^{2+}. Ils peuvent servir de source de fer pour l'alimentation des végétaux.

REIFENBERG (32) se basait sur un phénomène de ce genre pour expliquer la formation des sols rouges méditerranéens. Le fer migrait à travers le profil protégé par de la silice. DEMOLON (17, 33) montrait expérimentalement que le déplacement du fer se produisait à travers une allonge remplie de calcaire, lorsqu'on partait d'un ferrisilicate ; alors qu'il ne se produisait pas dans le cas de sulfate ferrique.

Dans un article récent, KHAN (27), reprenant la question de la peptisation de Fe_2O_3 par un silicate alcalin, est d'un avis différent :

1. La peptisation de Fe_2O_3 par un silicate alcalin est dû, non à la silice, mais à Na^+ seul.

2. Il n'y a pas de peptisation en présence de Ca^{++}, mais au contraire floculation.

3.2.2 - Réaction de la Silice et du Fer.

RAYCHAUDHURI et HASAN (31) ont tenté la préparation de silicates de fer en faisant réagir de la silice sur des hydroxydes de fer. Ils mettent en présence de la silice obtenue par action d'acide chlorhydrique sur un silicate de sodium et dialyse et de l'hydroxyde obtenu en portant à l'ébullition une solution de $FeCl_3$ et dialyse. Ils opèrent avec un rapport $SiO_2/Fe_2O_3 = 2$ et obtiennent un précipité au bout de 12 à 24 heures. En fait, il s'agit d'un mélange de SiO_2 et Fe_2O_3 précipités séparément en raison d'un pH trop acide. Par contre, CAILLERE, HENIN et ESQUEVIN (13) ont opéré avec des solutions très diluées, en présence d'ions Mg^{2+}, et en contrôlant le milieu de manière à ce qu'il soit légèrement alcalin, ont obtenu des silicates de fer.

3.2.3 - Complexes ferriphosphoriques.

DEMOLON et BASTISSE constatent que si, à une solution de sel de fer, on ajoute une quantité voulue de phosphate, on n'aboutit pas à une précipitation d'hydroxyde de fer en ajoutant de l'ammoniaque. Le complexe obtenu est stable au-dessus de pH 6,5.

3.2.4 - Complexes humo-ferriques.

Les combinaisons du fer avec divers produits organiques et en particulier les acides humiques ressemblent bien plus à des chélates qu'à des complexes ; aussi, seront-ils étudiés dans le paragraphe suivant.

3.3 - **Etude de quelques chélates de fer.**

SMYTHE et SCHMIDT (37) ont étudié en 1930 le mode de combinaison du fer avec un certain nombre de produits organiques tels que protéines, amino-acides, hydroxyacides, etc.. Ils ont constaté qu'une bonne partie du fer mis en présence de ces produits, n'était plus sous forme ionique mais complexé. Les produits dont l'action était la plus efficace sont les acides hydroxy-monocarboxyliques (lactique),-dicarboxylique (malonique) ou dihydroxy-dicarboxylique (tartrique), citrique, etc.. Les amino-acides avec hydroxyles (ac. aspartique) ; certains acides minéraux (phosphorique, arsenique) ; certains acides mixtes tels que l'acide glycérophosphorique ; certaines protéines telles la caséine, la gélatine. BURK, LINEWEAVER, HOOVER (12), dès 1932, observent que le fer nécessaire au développement des *Azotobacter* est, lorsqu'il est combiné à l'humus, sous forme non ionique; le développement des microorganismes peut être assuré par du fer complexé par du citrate, tartrate etc.. MANDL, GRAUER et NEUBERG (28) ont montré qu'on pouvait faire passer le fer en solution avec une gamme très étendue de produits organiques et minéraux. Parmi la très longue liste citée par ces auteurs, l'on retiendra les ions suivants : métaphosphate, pyrophosphate, triphosphate, monoéthanol amine - métaphosphate, celluronate, galacturonate, ascorbate, pyruvate, etc..

Parmi tous ces produits, les uns sont susceptibles de former des complexes, d'autres des chélates et parmi les produits organiques, ceux qui ont, en position α les groupements COOH et OH susceptible de constituer une "pince" avec Fe.

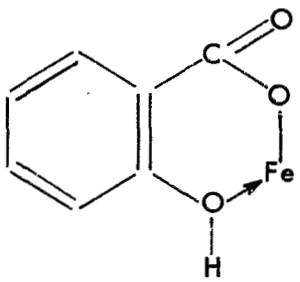


Figure 3 - Cas de l'acide salicylique et du Fer. Chaque molécule d'acide fournit deux donneurs d'électrons (oxygène). Avec trois molécules d'acide, le fer est au centre d'un octaèdre dont les sommets sont des oxygènes.

La plupart des produits énumérés, figurent à un stade ou un autre, dans les produits de transformation de la matière organique. Leur importance est donc grande tant en pédologie qu'en géologie, où les formes de transport de fer ne sont jamais aisées à saisir.

DEMOLON et BASTISSE ont également étudié la solubilisation du fer par l'acide humique. Cette étude a été amplifiée par Mme ALEXANDROVA (1), qui a constaté que les humates de fer ne se comportaient pas comme des sels. En effet :

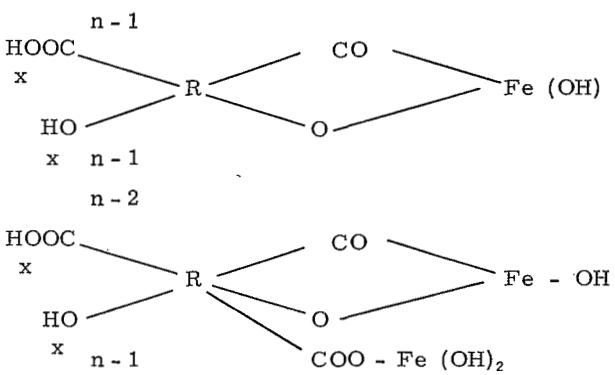
1/ Le fer ne s'y trouvait pas sous forme cationique ;

2/ Il ne se laissait pas déplacer par des sels neutres ;

3/ Il n'était pas éliminé par électrolyse ;

4/ Toutefois, si l'acide humique traité par le fer a perdu une grande partie de sa capacité d'échange, il n'y a jamais remplacement total des positions d'échange par le fer.

ALEXANDROVA(*) a proposé les représentations suivantes pour les humates de fer schématisées par la figure 4.



x = position d'échange.

Figure 4 - Humates de fer et positions d'échange disponibles.

(*) Cf. également le chapitre 8, p. 95 et suiv.

Les formules structurales proposées par Mme ALEXANDROVA les apparentent bien plus à des chélates qu'à des complexes.

Pour SCHNITZER et SKINNER (34), les formules s'écriraient dans un podzol :

$$R\ (COO\ Na)_3\ (COO)_3\ Fe.$$

$$R\ (COO\ Na)_4\ (COO)_2\ Fe\ OH.$$

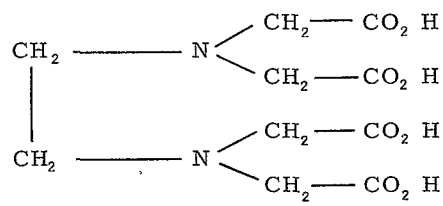
$$R\ (COO\ Na)_5\ COO\ Fe\ (OH)_2.$$

Il n'y aurait pas, pour ces auteurs, de liaison, par l'intermédiaire de Fe entre les radicaux -COOH et -OH, et par conséquent, pas de chélate.

3.4 - Etude de quelques chélates synthétiques.

Les travaux concernant ces chélates synthétiques sont actuellement fort nombreux en raison de leur utilisation dans la lutte contre la chlorose. Citons les mises au point de SCHEFFER, ULRICH et HISTERMANN (33) ainsi que celle de WALLACE, THORNE, LUNT(*).

Cas de l'EDTA (acide éthylène diamino tétraacétique)



Cet acide présente 6 donneurs d'électrons (4 O des groupements - CO_2 H et 2 N). Une molécule d'EDTA suffira pour que le Fe soit au centre d'un octaèdre dont les sommets seront occupés par 2 N et 4 O.

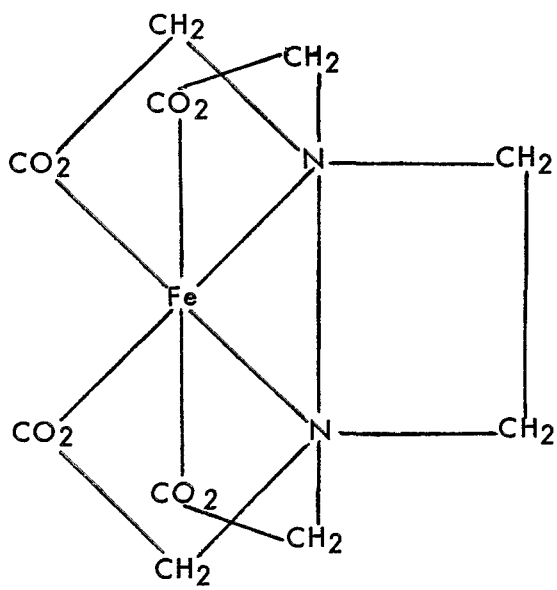


Figure 5 - Chélate EDTA - Fe montrant la disposition octaédrique des O et N autour de Fe.

(*) Cf. également le chapitre 11 p. 122

JONES et LONG (26) ont étudié les propriétés de ce chélate. L'EDTA qu'on abrégera en YH présentera 4 acidités dont les pK sont :

$$pK_1 = 2,0 \quad pK_2 = 2,67 \quad pK_3 = 6,17 \quad pK_4 = 10,26$$

Avec Fe^{3+} on a Y Fe H et Y Fe NH^4, H_2O

Avec Fe^{2+}, Y Fe H_2

Le complexe ferrique Fe Y^- a les propriétés suivantes :

stable à froid au permanganate

SCNK ne donne de couleur qu'en milieu très acide

O - phénanthroline ne donne pas de réaction,

n'est pas décomposé par un phosphate, un phtalate ou un tampon ammoniaque - sel ammoniacal

est décomposé par les bases fortes.

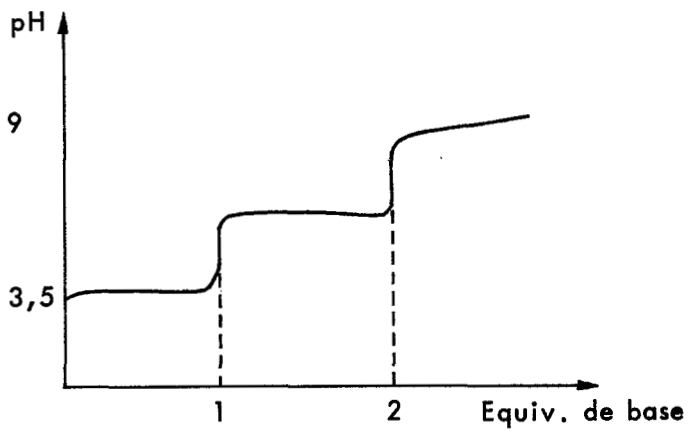


Figure 6 - Courbe de titration de Fe Y H.

Les constantes de dissociations sont :

$$Fe\ YH_2 \quad Fe\ Y^{--} \qquad K_D = 10^{-14}$$
$$Fe\ YH \quad Fe\ Y^{-} \qquad K_D = 10^{-24}$$

Ces chiffres indiquent que la forme ferreuse sera rapidement oxydée en forme ferrique.

BELCHER, GIBBONS et WEST (6) étudient l'action de l'addition d'un complexant comme l'EDTA au système Fe^{2+}/Fe^{3+}. Ils constatent que lors de l'addition de l'EDTA, il y a diminution du Fe^{3+} qui est complexé ; le Fe^{2+} est alors plus actif et plus réducteur pour remplacer le Fe^{3+} complexé. La zone de pH où Fe^{2+} - EDTA peut être utilisé comme réducteur se situe entre 4 et 6. La solution Fe^{2+} - EDTA est très sensible à l'oxydation et doit être protégée de l'action de l'air. Le système Fe^{2+}/Fe^{3+} voit, en présence d'EDTA, son potentiel s'abaisser à 0,12 v. (au lieu de 0,7 v).

4. - POTENTIEL D'OXYDO-REDUCTION

4.1 - **Rappel de lois générales.**

Pour l'étude détaillée de cette question, on pourra se reporter aux travaux et mémoires spécialisés de AUDUBERT et QUINTIN (3), CHARLOT et BEZIER (14, 15), DEMOLON (17) etc. . On rappellera brièvement ici les données essentielles.

Toute oxydation correspond à une perte d'électrons, que ce soit par ionisation d'un métal ou changement de valence

$$\text{oxydant} + n\varepsilon \rightleftarrows \text{réducteur}$$

$$Fe \rightleftarrows Fe^{++} \quad 2\,\varepsilon$$

$$Fe^{++} \rightleftarrows Fe^{+++} + \varepsilon$$

Si on a un mélange Fe^{2+} et Fe^{3+} dans lequel on plonge une électrode de platine et qu'on relie cette électrode par un siphon à une électrode normale à hydrogène (ou $H^+ = 1$ et $H_2 = 1$ atm.) on a :

$$1/2\ H_2 \longrightarrow H^+ + \varepsilon \qquad e_2$$

$$Fe^{3+} + \varepsilon \longrightarrow Fe^{2+} \qquad e_1$$

$$Fe^{3+} + 1/2\ H_2 \longrightarrow Fe^{2+} + H^+ \tag{1}$$

Si E est la f. e. m. de la pile réalisée, on a :

$$E = e_1 - e_2 = e_1 \quad (e_2 = o)$$

Le système oxydo-réducteur fonctionne comme une électrode à hydrogène

$$E_h = \frac{RT}{F} \text{Log} \frac{[H^+]}{[H_2]^{1/2}} \tag{2}$$

En appliquant la loi d'action de masse à l'équation (1), on a :

$$\frac{[Fe^{2+}]\ [H^+]}{[Fe^{3+}]\ [H_2]^{1/2}} = k$$

en portant la valeur de $\frac{[H^+]}{[H_2]^{1/2}}$ dans (2) on a :

$$E_h = E_o + \frac{RT}{F} \text{Log} \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} \tag{3}$$

La relation générale, ou équation de Nernst, étant :

$$E_h = E_o + \frac{RT}{nF} \text{Log} \frac{[Ox]}{[Red]} \tag{4}$$

où n est le nombre d'électrons échangés, cette relation générale peut encore s'écrire :

$$E_h = E_o + \frac{0,06}{n} \text{Log} \frac{[Ox]}{[Red]} \tag{5}$$

Si [Red] = [Ox], on a : $E_h = E_o$

E_o est le potentiel normal.

Valeur de E_o :

$$Fe \rightleftarrows Fe^{2+} + 2\,\varepsilon \quad - 0,44\ V$$

$$Fe^{3+} + \varepsilon \rightleftarrows Fe^{2+} \quad + 0,75\ V^{(*)}$$

(*) Pour AUDUBERT et QUINTIN $E_o = 0,71$ V
HEM et CROPPER $E_o = 0,77$ V

4.2 - **Diagramme d'équilibre des formes oxydées et réduites du Fer en fonction de Eh et pH.**

HEM et CROPPER (24) ont examiné tous les ions et les produits qui peuvent exister tant à la valence 2 que 3 ; les constantes d'équilibre retenues sont les suivantes :

Fe^{3+}	Fe^{2+}
$Fe\ OH^{2+} \rightleftarrows Fe^{3+} + OH^-\ 2,7.10^{-12}$	$Fe\ OH^+ \rightleftarrows Fe^{2+} + OH^-\ 2.10^{-5}$
$Fe\ (OH)_2^+ \rightleftarrows Fe\ OH^{++} + OH^-\ 4,5\ 10^{-10}$	$Fe\ (OH)_2 \rightleftarrows Fe^{2+} + 2\ OH^-\ 4,5.10^{-5}$
$Fe\ (OH)_3 \rightleftarrows Fe^{3+} + 3\ OH^-\ 6,10^{-38}$	

Ces auteurs ont dressé le diagramme suivant (figure 7):

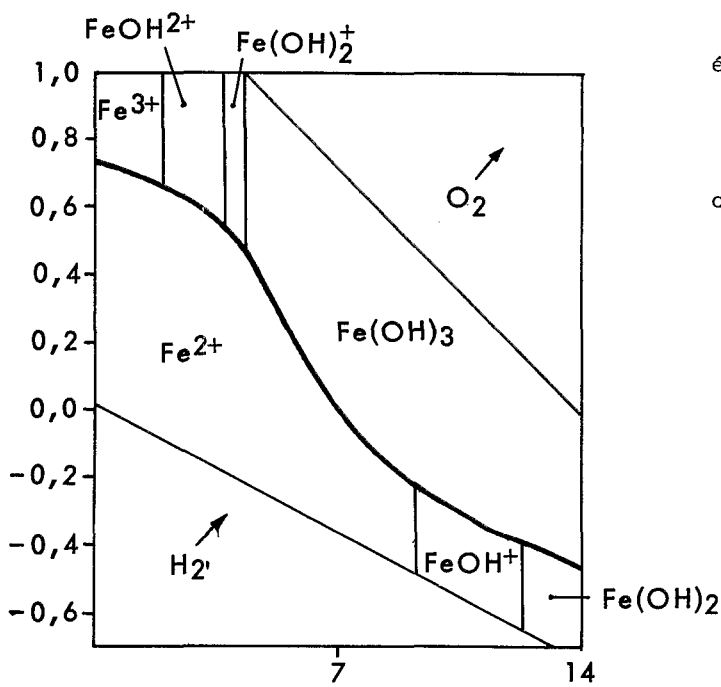


Figure 7 - Diagramme d'équilibre des formes du fer en fonction de Eh et pH.

La courbe séparant Fe^{2+} de Fe^{3+} a été obtenue par l'équation générale (4)

$$E_h = E_o + \frac{RT}{nF} \text{Log} \frac{[Ox]}{[Red]}$$

ou dans le cas du fer on a :

E_o = 0,77 V

R = 1,987 cal. mol.

T = degrés Kelvin

F = 96,500 coul.

$$E_h = 0,77 + 0,06\ \text{Log}_{10} \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$$

Les divisions verticales ont été obtenues de la manière suivante :

Exemple du cas $Fe^{3+}/Fe\ (OH)^{++}$. Le trait vertical séparant ces deux formes correspond, en fait, à la zone où il y a égalité des deux formes.

On a l'équation d'équilibre :

$$Fe\ (OH)^{++} \rightleftarrows Fe^{+++} + (OH^-) \quad \text{ou} \quad K = 2,7.10^{-12}$$

$$\frac{[Fe^{+++}]\ [OH^-]}{[Fe\ OH^{++}]} = 2,7.10^{-12}$$

quand $\frac{[Fe^{+++}]}{[Fe\ OH^{++}]} = 1$ on a $[OH^-] = 2,7.10^{-12}$

comme $[H^+]\ [OH^-] = 10^{-14}$

on tire $[H^+] = \frac{10^{-2}}{2,7}$

et $pH = 2,4$

De l'examen de ce graphique, on peut tirer un certain nombre de conclusions :

- les qualités et quantités de fer dans une solution ou dans une eau dépendent du pH et de l'Eh de la solution.

- dans la plupart des eaux naturelles, le fer est à l'état réduit et non oxydé. En surface, l'oxydation se produit, entraînant la précipitation (lente) d'hydroxyde.

- dans une solution du sol, le fer à l'état d'ion ne peut l'être qu'à l'état ferreux.

- la présence de complexant ou chélate modifie considérablement les équilibres.

4.3 - **Relation entre la réduction du fer, le pH et la tension en oxygène gazeux du milieu.** (ce calcul a été établi par HALVORSON et STARKEY (22) en 1927).

L'équation d'oxydation du Fe^{2+} en Fe^{3+} s'écrit :

$$4\ Fe^{2+} + O_2 + 4\ H^+ \rightleftarrows 4\ Fe^{3+} + 2\ H_2O \qquad (1)$$

L'équilibre $Fe^{2+} - Fe^{3+}$ s'écrit :

$$Fe^{3+} + \varepsilon \rightleftarrows Fe^{2+}$$

Si l'on applique la loi d'action de masse à l'équation (1) on a :

$$[Fe^{3+}]^4 = K_o \cdot [Fe^{2+}]^4 \cdot [H^+]^4 \cdot [O_2] \qquad \text{d'où}$$

$$\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} = K_i\ [H^+]\ [O_2]^{1/4} \qquad (2)$$

le produit de solubilité de $Fe\ (OH)_3$ s'écrit :

$$[Fe^{3+}]\ [OH^-]^3 = p$$

la constante de dissociation de l'eau s'écrit :

$$[H^+]\ [OH^-] = c$$

En portant $[OH^-] = \frac{c}{[H^+]}$ dans p. et $[Fe^{3+}] = \frac{p}{c}\ [H^+]^3$ dans (2) on obtient :

$$[Fe^{2+}] = k_o \frac{[H^+]^2}{[O_2]^{1/4}}$$

la pression de l'oxygène de l'air est 0,2 atmosph. On peut donc écrire que :

$$[Fe^{2+}] = K\ [H^+]^2$$

$$\text{Log } Fe^{2+} = m - 2\ pH.$$

5. - RESUME ET CONCLUSIONS

Le Fer est un métal très banal du sol ; il présente deux valences (2 et 3) ; les nombres de coordination sont 6 pour l'ion ferrique, 6 et parfois 4 pour l'ion ferreux. Dans les molécules intéressant le sol, le fer pourra être situé au centre d'octaèdres (à l'état ferreux) d'octaèdres ou de tétraèdres (à l'état ferrique).

La précipitation de l'hydroxyde ferrique s'amorce pour le Fe^{3+} à partir de pH 2,3, pour l'hydroxyde ferreux à partir de Fe^{2+} dès pH 5,8. Les deux hydroxydes sont très peu solubles. L'ion ferreux est possible dans un sol acide ; l'ion ferrique est très peu probable, il doit exister sous forme hydroxylée.

Le fer peut se trouver impliqué dans des complexes ferro ou ferri-siliciques, ferro ou ferri-phosphoriques ; ces complexes ont une importance considérable dans le sol.

Les chélates de fer constitués à partir de produits organiques ou minéraux très divers, sont également variés et sont probablement des constituants importants de l'humus.

Le potentiel d'oxydo-réduction du système :

$$Fe^{2+} \rightleftarrows Fe^{3+} + \varepsilon$$

est une donnée fondamentale de la pédologie. Il a servi à établir le diagramme d'équilibre des ions ferreux et ferriques.

6. - BIBLIOGRAPHIE

(1) ALEXANDROVA (L. A.), 1954 - Nature et propriétés des produits de la réaction des acides humiques et des humates avec les sesquioxydes. Pochvoved. 1, 14 - 29.

(2) ARDEN (T. V.), 1950 - The solubility of ferrous and ferrosic hydroxides. J. Chem. Soc. 882 - 885.

(3) AUDUBERT (R.), QUINTIN (M.), 1942 - Electrochimie. Les Principes. P. U. F., Paris, 368 p.

(4) BAILAR (J. C.), 1956 - The chemistry of the coordination compounds. Rheinhold. N Y. 834 p.

(5) BASTISSE (E. M.), 1945-6 - Rôle recteur de divers anions minéraux ou organiques dans les phénomènes géochimiques ou physiologiques. Ann. Agron. 1945, 30-57, Ann. Agron. 1946, 434-446.

(6) BELCHER (R.), GIBBONS (D.), WEST (T. S.), 1955 - Effect of EDTA on the ferrous/ferric and cuprous/cupric redox systems. Anal. Chim. Acta 12, 107-114.

(7) BERTAUT (F.), BLUM (P.), 1954 - Structure d'une nouvelle variété de ferrite de sodium. C. R. A. S. 239, 5, 429-431.

(8) BEZIER (D.), 1944 - Etude électrochimique de la stabilité de quelques complexes ferriques. J. Chim. Phys. 41, 125.

(9) BEZIER (D.), 1945 - Etude électrochimique de l'ion ferrique et de quelques-uns de ses complexes. Ann. Chim. 20. 161-213.

(10) BOWER (C. A.), TRUOG (E.), 1940 - Base exchange capacity determination as influenced by the nature of cation employed and formation of basic exchange salts. Proc. Soil Sc. Soc. Amer. 5, 86-89.

(11) BRITTON (H.T.S), 1925 - Electronic studies of the precipitation of hydroxides. J. Chem. Soc. 2110-2141.

(12) BURK (D.), LINEWEAVER (H.), HORNER (C. K.), 1932 - Iron in relation to the stimulation of growth by humic acid. Soil Sci., 33, 413-451.

(13) CAILLERE (S.), HENIN (S.), ESQUEVIN (J.), 1955 - Synthèse à basse température de quelques silicates ferrifères. Bull. Soc. Min. Crist. 78, 227-41.

(14) CHARLOT (G.), 1946 - Théorie et méthode nouvelle d'analyse qualitative. Masson, Paris . 307 p.

(15) CHARLOT (G.), BEZIER (D.), 1945 - Méthodes modernes d'analyse quantitative minérale. Masson, Paris, 525 p.

(16) CLOOS (P.), GASTUCHE (M. C.), CROGAERT (M.), 1961 - Cinétique de la destruction de la glauconite par l'acide chlorhydrique. Etude préliminaire C.R. XXI° Congrès Géologie. XXIV, 35-50.

(17) DEMOLON (A.), 1962 - La dynamique du Sol. Paris, 522 p.

(18) DEMOLON (A.), BASTISSE (E. M.), 1938 - Sur quelques complexes colloïdaux du fer et de l'aluminium. Ann. Agron. 1, 6-33.

(19) DEMOLON (A.), BASTISSE (E. M.), 1944 - Observations sur la géochimie du fer. C. R. Ac. Agric. 30, 501-2.

(20) DEMOLON (A.), BASTISSE (E. M.), 1944 - Rôle recteur de la silice dans les phénomènes géochimiques et physiologiques. Ann. Agron. 165-296.

(21) DODERO (M.), DEPORTES (C.), 1956 - Sur la préparation et les propriétés des ferrites de sodium. C. R. A. S. 242, 25, 2939-2941.

(22) EVANS (U. R.), PRYOR (M. J.), 1949 - The solubility product of freshly precipitated ferric oxide. J. Chem. Soc. Suppl. 157-160.

(23) HALVORSON (H. O.), STARKEY (R. L.), 1927 - Studies on the transformation of iron in nature. J. Phys. Chem. 31, 626-631.

(24) HEM (J. D.), CROPPER (W. H.), 1959 - Survey of ferrous-ferric chemical equilibria and redox potentials. Water supply paper. U. S. Geol. Survey. 1459 A, 1-31.

(25) JOFFE (J. S.), Mac LEAN, (H. C.), 1928 - Colloïdal behavior of soils and soil fertility. The distribution of soluble and colloidal iron and aluminium in soils. Soil Sc. 26, 317-325.

(26) JONES (S. S.), LONG (F. A.), 1952 - Complex ions from iron and EDTA. General properties and radioactive exchange. J. Phys. Chem. 56, 25-33.

(27) KHAN (D. H.), 1960 - A study on the effect of colloïdal silica in peptising iron oxides. J. Sci. Food Agric. t. 11, pp. 133-136. Mf 61.

(28) MANDL (I.), GRAUER (A.), NEUBERG (C.),1953 - Solubilisation of insoluble matter in nature. Biochim. Biophys. Acta 10, 540-569.

(29) MARTELL (A.), CALVIN (M.), 1959 - Chemistry of Metal chelate compounds. Prentice Hall USA 613 p.

(30) PASCAL (P.), 1949 - Chimie générale t. I. Atomistique, problèmes fondamentaux de structure 477 p. Masson, Paris.

(31) RAYCHAUDHURI (S. P.), HASAN (K. A.), 1945 - On the nature of alumino-silicate and iron silicates precipitated formed by mutuel coagulation of silicic acid and alumina and iron hydroxide sols. J. Phys. Chem. 49, 453-461.

(32) REIFENBERG (A.) 1935 - Soil formation in the mediterannean. C.R. 3° Conf. Internat. Science du Sol. I, 306-310.

(33) SCHEFFER (F.), ULRICH (B.), HIESTERMANN (P.), 1957 - Die Bedeutung der Chelatiesierung in der Agrikulturchmie und Bodenkunde. Z. Pflanzernähr. Düng. Bodenk. 76, 2, 146.

(34) SCHNITZER (M.), SKINNER (S. I. M.), 1963 - Organo-metallic interactions in soils. 1. Reactions between a number of metal ions and the organic matter of a Podzol Bh horizon. Soil Sci. 96, 2, 86-93.

(35) SCHOLDER (R.), von BUNSEN (H.), KINDERWATER (F.), ZEISS (W.), 1955 - Zur Kenntnis der Ferrate VI. Z. Anorg. Chem. 282, 268-279.

(36) SCHREYER (J. M.), 1948 - Higher valence compounds of iron. Oregon State College. Corvallis Oregon, U. S. A.

(37) SMYTHE (C. V.), SCHMIDT (C. L. A.), 1930 - Studies on the mode of combination of Iron with certain proteins, amino-acids, and related compounds. J. Biol. Chem. 88, 241-269.

(38) THERY (J.), COLLONGUES (R.), 1958 - Sur la préparation et les propriétés des ferrites de sodium. C. R. A. S., 247, 22, 2003-6.

(39) THOMPSON (C. W.), OCKERMANN (L. T.), SCHREYER (J. M.), 1951 - Préparation and purification of potassium ferrate VI. J. Amer. Chem. Soc. 73, 1379.

(40) VENEMA (K. C. W.), 1963 - Some notes regarding mobile aluminium and iron in acid tropical soils. Potash and tropical agriculture 6, 5, 85-103.

CHAPITRE 2

LE FER DANS LES MINÉRAUX ET LES ROCHES

1. - LE FER DANS L'ECORCE TERRESTRE

Le fer est un des éléments les plus répandus de l'écorce terrestre, puisqu'il existe dans presque toutes les roches de surface, dans tous les sols, et qu'il doit constituer en grande partie le centre du globe terrestre.

Les teneurs en fer de l'écorce terrestre ont été estimées à différentes reprises. Citons celles présentées par CLARK (19) en 1900, et GOLDSCHMIT (36) en 1937.

Elément	CLARK	GOLDSCHMIT
O	47,02	49,40
Si	28,06	27,60
Al	8,16	8,82
Fe	4,64	5,10
Ca	3,50	3,60
Mg	2,62	2,10
Na	2,63	2,83
K	2,32	

Sans être parfaitement concordantes, ces deux analyses donnent des chiffres très semblables.

Le Fer dans les roches.

Le fer est présent dans les roches :

soit à l'état de constituant majeur,

soit à l'état d'impureté.

Voici les teneurs en fer de quelques roches et minéraux, fournies par MERRILL (46).

Roches plutoniques et volcaniques.

- Granites, rhyolites 2 à 4 %
- Syénite, trachytes 4 à 7
- Diorites, andésites 5 à 13
- Gabbros, basaltes 8 à 15

Roches sédimentaires

- Grès	1,5 à 4 %
- Schistes	1 à 8
- Calcaires	tr à 0,5
- Marnes	0,5 à 5

Minéraux

- Amphiboles	8 à 20 %
- Pyroxènes monocliniques	0,3 à 7
- Pyroxènes orthorhombiques	10 à 25
- Olivine	2
- Epidote	16

Ces chiffres sont donnés à titre d'indication. En fait, la plupart des minéraux renferment un peu de fer.

La couleur rouge ou jaune d'une roche est due aux oxydes ou hydroxydes de fer même présents en faible quantité. Une vieille tradition voulait que ces couleurs vives des roches sédimentaires fussent attribuées à des conditions désertiques. Peu à peu, cependant, à mesure que l'on connaissait mieux les conditions de la zone intertropicale, cette opinion était abandonnée. BOURCART (6), GEZE (35), CHOUBERT (18), ERHART (26) montraient que la couleur vive des sédiments et des sols devait être attribuée à un climat chaud, certes, mais aussi plus ou moins humide. Récemment, MILLOT, PERRIAUX et LUCAS (50), examinant les grès rouges permo-triasiques rejettent définitivement la vieille notion que la couleur de ces sédiments serait due à un climat désertique. Ils estiment, en tenant compte des résultats fournis par la pédologie, que ces sédiments proviennent de l'érosion de reliefs constamment rajeunis, sous des climats chauds à saisons alternées, analogues à ceux qui donnent naissance aux sols ferrugineux tropicaux, ou aux sols rouges méditerranéens.

2. - LE FER DANS LES MINERAUX

Cette étude étant consacrée au fer dans les sols, les minéraux renfermant du fer ne nous intéressent pas tous de la même façon. Ils seront divisés en deux grandes catégories :

1. Les minéraux primaires peuvent être divisés en deux groupes :

a) les minéraux accessoires qui sont, pédologiquement parlant, des curiosités ; ils n'existent qu'à l'état de trace et ne peuvent être considérés comme participant à la pédogénèse.

b) les minéraux constitutifs des roches. Ces minéraux existent en quantités plus ou moins importantes dans les roches ; n'étant pas stables dans les conditions hydratantes, oxydantes, ou réductrices du sol, ils servent de point de départ à l'élaboration de minéraux propres aux sols et qualifiés de secondaires.

2. Les minéraux secondaires : sont trouvés de manière normale dans les sols et peuvent être qualifiés de constituants du sol. Ils coexistent, du moins pendant un certain temps, avec des minéraux primaires ; certains d'entre eux peuvent se transformer à leur tour et donner naissance à d'autres plus stables dans des conditions pédogénétiques données.

Dans les minerais de fer, on trouve des minéraux se rattachant aux deux catégories précitées.

2.1 - Les minéraux accessoires.

Une liste complète des minéraux contenant du fer peut être établie en consultant les principaux manuels ou traités de minéralogie et de pétrographie : DANA (22), LAPADU-HARGUES (45), FICHESSER (31), JUNG (42).

L'énumération qui suit ne prétend pas être exhaustive. Elle vise plus simplement à montrer combien sont vériées les combinaisons dans lesquelles entre le fer.

Sulfures

- Troïlite	Fe S	cubique
- Chalcopyrite	Fe Cu S	quadratique
- Erubescite	Cu Fe S	cubique
- Pyrrhotine	Fe S	hexagonal
- Marcassite	$Fe\ S_2$	orthorhombique
- Mispickel	Fe As S	

Spinelles

	2+ 3+	
- Hercynite	$Fe\ Al_2\ O_4$	cubique
- Magnésoferrite	$Mg\ Fe_2\ O_4$	
- Franklinite	$Zn\ Fe_2\ O_4$	
- Jacobsite	$Mn\ Fe_2\ O_4$	
- Trévorite	$Ni\ Fe_2\ O_4$	
- Chromite	$Fe\ Cr_2\ O_4$	

Molybdates - Tungstates

- Wolframite	WO_4 (Mn, Fe)	Monoclinique
- Ferbérite	WO_4 Fe	

Phosphates, arseniates

- Simplésite	$(As\ O_4)_2\ Fe_3,\ 8\ H_2O$	Monoclinique
- Scorodite	$As\ O_4\ Fe,\ 2\ H_2O$	Orthorhombique
- Strengite	$PO_4\ Fe,\ 2\ H_2O$	"

2.2 - Les minéraux constitutifs des roches.

Ils ont été à leur tour divisés en deux catégories. Un certain nombre de minéraux ne jouent qu'un rôle réduit, soit parce que les surfaces qu'ils intéressent sont faibles, soit parce qu'on ne les rencontre qu'assez rarement. C'est le cas par exemple de la pyrite, $Fe\ S_2$ cubique ou de la siderose CO_3 Fe rhomboédrique, de la tourmaline, etc..

Les autres minéraux appartiennent aux catégories suivantes :

Spinelle : $Fe_3\ O_4$ magnétite cubique

Oxydes titanés $Fe\ Ti\ O_3$ Ilmenite

Silicates non phylliteux

Péridots	Olivine $Si\ O_4$ (Mg, Fe)	Orthorhomb.
	Fayalite $Si\ O_4\ Fe_2$	"

Grenats Almandin $Si_3\ O_{12}\ Fe_3^{2+}\ Al_2$ cubique

Andradite $Si_3\ O_{12}\ Ca_3\ Fe_2^{3+}$ "

Idocrase $Si_3\ O_{12}\ (Mg,\ Fe^{2+})\ Ca_5\ C_2\ O$ quadratique

Epidotes Pistachite $(Si\ O_4)_3\ (Fe,\ Al)_2\ Al\ OH\ Ca_2$ monoclini.

Allanite " " Ca Ce "

Pyroxènes

Série de l'Enstatite

Enstatite	$(Si\ O_3)_2\ Mg_2$	Orthorhombique
Bronzite	$(Si\ O_3)_2\ (Mg,\ Fe^{2+})_2$	"
Hypersthène	$(Si\ O_3)_2\ Fe_2$	"

Série de la Pigeonite

Clino-enstatite	$(Si\ O_3)_2\ Mg_2$	Monoclinique
Clino-hypersthène	$(Si\ O_3)_2\ (Mg,\ Fe^{2+})_2$	"
Pigeonite	$(Si\ O_3)_2\ [(Mg,\ Ca)\ Fe^{2+}]_2$	"

Série du Diopside

Diopside	$(Si\ O_3)_2\ (Ca,\ Mg)$	"
Hedenbergite	$(Si\ O_3)_2\ (Ca,\ Fe^{2+})$	"

Série de l'Augite

Augite	$[(Si,\ Al)\ O_3]_2,\ Ca\ [Mg,\ Fe,\ Al]$	Monoclinique
Schefferite	" " Mn	"
Jeffersonite	" " Zn	"

Série de l'Acmite : le seul membre est :

$(Si\ O_3)_2,\ Fe^{3+},\ Na$ Monoclinique

Amphiboles

Série des anthophyllites

Anthophyllite	$(Si_4\ O_{11})\ (Fe^{2+},\ Mg)_7\ (OH)_2$,	orthorhombique
Ferranthophyllite	" Fe_7 "	"
Gédrite	" $(Fe^{2+},\ Mg,\ Al)_7$	"

Série des Trémolites

Ferrotrémolite	$(Si_4\ O_{11})_2\ (Ca_2)\ (Fe_5^{2+})\ (OH)_2$	Monoclinique
Actinote	" $(Fe^{2+},\ Mg)_5$	"
Trémolite	" Mg_5	"

Série des Hornblendes

Pargasite	$(Si_7\ Al\ O_{22})\ (Mg,\ Fe^{2+})_5\ Ca_2\ \ Na\ (OH,\ F)_2$
Hornblende	$(Si_6\ Al_2\ O_{22})\ (Mg,\ Fe^{2+})_4\ Al\ Ca_2\ \ Na\ (OH,\ F)_2$
Arfedsonite	$(Si_4\ O_{11})_2\ (Fe^{2+}_4,\ Fe^{3+}_2,\ Na_4)\ \ (OH)_2$
Riebeckite	$(Si_4\ O_{11})_2\ (Fe^{2+}_3,\ Fe^{3+}_2,\ Na_2)\ (OH)_2$

Silicates phylliteux

Micas	(Ferrimuscovite)	$(Si_3\ Al\ O_{20})\ (Al,\ Fe^{3+}_2)\ K\ (OH)_2$
	(Biotite	$(Si_3\ Al\ O_{20})\ (Fe^{2+},\ Mg)_3\ K\ (OH)_2$

On remarquera que dans la presque totalité des minéraux, le fer est à l'état ferreux.

Le problème des structures des minéraux primaires sort du cadre de ce mémoire. Toutefois, on pourra consulter à ce sujet : JUNG (42), EVANS(*).

2.3 - **Les Minéraux secondaires.**

Ces minéraux comprennent des silicates phylliteux qui résultent de transformations subies par tous les minéraux primaires précédents. Ces transformations se traduisent pour les uns, par une modification complète de la structure provenant d'une mise en liberté des éléments et recombinaison, pour les autres par des modifications peu importantes dans une structure qui reste inchangée. Les minéraux secondaires comprennent aussi des hydroxydes et oxydes qui résulteront de nouvelles modifications subies soit par les silicates secondaires, soit directement par les minéraux primaires. Ce seront, eux, de véritables "end-products", en ce qui concerne le fer.

Les silicates phylliteux ferrifères (Cf CARROLL, 15). Il est difficile, dans la présentation de ces minéraux, de faire abstraction des minéraux non ferrifères. Nous suivrons, dans ce paragraphe, la classification présentée par CAILLERE et HENIN (12).

Les minéraux argileux cristallisés ont été divisés en familles suivant les caractéristiques cristallochimiques du feuillet constitutif. L'ensemble des minéraux a été divisé en minéraux à structure en chaine, à structure semi-phylliteuse, et à structure phylliteuse.

Les minéraux des deux premières catégories ne sont guère représentés dans les sols sinon comme minéraux hérités. On connait parmi les minéraux fibreux ferrifères la xylotile ou sépiolite ferrifère

$$(Si_{12-x}\ Al_x)\ [(Al_x,\ Fe^{3+})_x\ Mg_{8-x}]\ (OH)_4\ (OHH)_4,\ 8\ H_2O$$

Parmi les minéraux à structure semi-phylliteuse :

$$(Si_2\ Al_2)\ (Al_2)\ (Fe^{2+}\ Mg)_2\ O_{10}\ (OH)_4 \text{ la chloritoïde.}$$

Les minéraux phylliteux ont été subdivisés en familles de minéraux à 7, 10 et 14 Å. A l'intérieur de chaque famille, on distinguera les minéraux di- et tri- octaédriques et, enfin, on poussera les subdivisions en tenant compte des substitutions dans les couches tétraédrique et octaédrique.

MINERAUX à 7 Å.

- minéraux dioctaédriques. Aucun minéral ferrifère n'est connu avec certitude. La *Faratsihite* décrite par LACROIX (44) semble bien n'être qu'un mélange de nontronite, hydroxydes de fer et de kaolinite.

(*) Cf. Chapitre 3. p.49.

- minéraux trioctaédriques. Sans remplacement tétraédrique type *antigorite*, la *greenalite* $Si_2 (Mg, Fe^{2+})_3 O_5 (OH)_4$. Ce minéral ne semble pas connu dans les sols ; il est un constituant de certains minerais de fer.

Avec remplacement tétraédrique, type *Berthiérine* : berthierine ferrifère

$$(Si_{2-x} Al_x) Fe_x^{3+}, (Fe^{2+} - Mg)_{3-x} O_5 (OH)_4$$

Des berthierines ferrifères ont été décrites par CAILLERE, HENIN et ESQUEVIN (11) dans les minerais de fer lorrains. Les produits décrits en diverses régions du monde et appelée *chamosite* (BRINDLEY, 7, en a donné description et analyse) sont en fait des berthierines ferrifères.

Avec remplacement ferrique dans la couche tétraédrique :

$$\textit{Crondstedtite} : (Si_{2-x} Fe_x^{3+}) (Fe_x^{3+} Fe_{3-x}^{2+}) (O_5) (OH)_4$$

Tous ces minéraux, plus ou moins riches en fer ferreux et ferrique, sont des constituants des minerais de fer. Ils sont rares ou absents dans les sols.

MINERAUX à 10 Å.

- Minéraux dioctaédriques.

. avec remplacements tétraédriques.

la nontronite $(Si_{4-x} Al_x) (Al, Fe^{3+})_2 O_{10} (OH)_2$ est un constituant assez banal des sols plus ou moins bien drainés de la zone soudano-sahélienne en Afrique ; elle est fréquemment observée dans les sols dérivés de basalte.

l'iddingsite (*) pour laquelle la formule suivante 3 Si O , $Fe_2 O_3$, Mg O, 4 H 2 O , a été suggérée, s'observe très fréquemment dans les basaltes où il dérive de l'altération de l'olivine. Il s'agit vraisemblablement d'un produit amorphe.

l'illite dont la formule générale est :

$$(Si_{4-x} Al_x) (Al_2) O_{10} (OH)_2 K_x$$

peut donner lieu à des substitutions de Al par Fe^{3+} et Fe^{2+} en position octaédrique.

HENDRICKS et ROSS (34) proposent pour

la glauconite la formule suivante :

$$(Si_{3,65}Al_{0,35}) (Al_{0,47} Fe_{0,97}^{3+} Fe_{0,19}^{2+} Mg\ 0,40) O_{10} (OH)_2$$
$$(K, Ca\ 1/2\ Na_{0,04})$$

Ce minéral s'est formé dans des mers peu profondes. On ne la trouve que dans des sols dérivant de sédiments glauconieux.

la celadonite a été étudiée également par HENDRICKS et ROSS. Elle est un produit d'altération du basalte et s'observe dans de petites cavités où elle remplace l'olivine. Sa formule est très voisine de celle de la glauconite.

- Minéraux trioctaédriques.

sans remplacement tétraédrique.

la minnésotalte est un talc ferrifère $(Si_4) (Mg, Fe^{2+}) O_{10} (OH)_2$. C'est également un constituant des minerais de fer.

(*) Cf. à la fin de ce chapitre p. 33.

. avec remplacements tétraédriques. Le minéral type est

la saponite. FAUST (30) a étudié des minéraux de ce type. Dans les variétés ferrifères,

la griffithite a pour constitution

$$(Si_{3,19}\ Al_{0,81})\ (Mg_{1,88}\ Fe^{3+}_{0,52}\ Fe^{2+}_{0,44}\ Al_{0,04})\ O_{10}\ (OH)_2$$

CAILLERE et HENIN (12) citent

la Bowlingite comme saponite ferrifère. Il est possible que ces deux produits se distinguent par la présence de fer ferrique.

avec remplacements tétraédriques et octaédriques.

La formule générale est, lorsque l'équidistance apparente est variable :

la Vermiculite

$$(Si_{4-x}\ Al_x)\ (Fe^{3+}_y\ (Mg,\ Fe^{2+})_{3-y})\ O_{10}\ (OH)_2.$$

Lorsque l'équidistance apparente est stable on a :

la lédikite (ou illite trioctaédrique)

$$(Si_{4-x}\ Al_x)\ (Fe^{2+},\ Mg)_3,\ O_{10}\ (OH)_2\ K^x$$

MINERAUX à 14 Å

- équidistance apparente stable *chlorites* vraies.

$$(Si_{4-x}\ Al_x)\ (Mg)_3\ (Mg_{3-x})\ Al_x)\ O_{10}\ (OH)_8$$

Fe^{2+} peut opérer de nombreuses substitutions en position octaédrique :

$$(Si,\ Al)_4\ (Mg,\ Fe^{2+})_3\ O_{10}\ (OH)_2$$
$$(Mg,\ Al)_3\ (OH)_6.$$

Les teneurs en Fe O peuvent atteindre 40 % comme dans la *thuringite*.

- équidistance apparente variable : *pseudochlorites*.

Ces produits sont constitués par un feuillet à 10 Å variable généralement montmorillonitique et une couche d'hydroxydes discontinue, constituée par $Mg(OH)_2$ ou $Al(OH)_3$ ou $Fe(OH)_3$. Ces produits, qui n'ont pas de formule bien définie, ont été identifiés par HENIN et CAILLERE, et aux U.S.A. par plusieurs autres chercheurs (intergradient clays)(*). Ils font partie des minéraux des minerais de fer de Lorraine et existent dans quelques sols de l'Est des U.S.A.

De tous ces silicates qui viennent d'être passés en revue, la nontronite, l'illite et les pseudochlorites paraissent seuls être des constituants normaux des sols. Céladonite et iddingsite se forment aux dépens de diverses roches dans des conditions très différentes, et peuvent s'observer sinon dans le sol lui-même, du moins dans la zone d'altération de la roche et très près de celle-ci. Les autres constituent des minéraux accessoires des minerais de fer et ne sont pas normalement des minéraux des sols.

(*) Cf. Chapitre 3,p.40.

Sulfates.

Ce sont des produits peu courants prenant naissance dans des conditions d'anaérobiose assez spéciales.

Jarosites : $K\ Fe_3\ (SO_4)_2\ (OH)_6$

$Na\ Fe_3\ (SO_4)_2\ (OH)_2$

$H_2O\ Fe_3\ (SO_4)_2\ (OH)_5$

Oxydes et Hydroxydes.

On les avait cru plus nombreux et plus variés autrefois. Actuellement, on peut les ramener aux minéraux fondamentaux suivants :

Hématite	$\alpha\ Fe_2\ O_3$	Rhomboedrique
Maghémite	$\gamma\ Fe_2\ O_3$	Cubique
Magnétite	$Fe_3\ O_4$	Cubique
Goethite	$\alpha\ Fe\ OOH$	Orthorhombique
Lépidocrocite	$\gamma\ Fe\ OOH$	"

Citons également la Wustite FeO dont l'existence, en tant que composé défini, est parfois mise en doute. Au laboratoire, on peut obtenir des produits diversement hydratés voisins des précédents.

Phosphates.

Vivianite $(PO_4)_2\ Fe_3,\ 8\ H_2O$

observé dans quelques sols hydromorphes.

Oxydes et hydroxydes s'observent également dans les minerais de fer (surtout hématite, et goethite).

3. - TRANSFORMATION DES MINERAUX DANS LE SOL

Lorsqu'un minéral est soumis aux conditions aboutissant à la formation d'un sol, on admet généralement qu'il subit une décomposition complète en ses différents constituants qui passent d'abord à l'état d'ions, avant de se recombiner pour donner naissance aux minéraux du sol (néo-synthèse). Dans certains cas, toutefois, on admet la possibilité de passer d'un minéral à un autre, sans décomposition complète, lorsque cette transformation n'implique pas un changement de structure (diagénèse).

a) Les minéraux primaires présentent des structures variées : tétraédres isolés pour les péridots, chaînes simples ou doubles de tétraèdres (pyroxènes et amphiboles) feuillets (micas), structures tridimensionnelles pour les feldspaths et feldspathoïdes. On ne voit pas très bien, sauf dans le cas des micas, comment on passerait d'une structure à l'autre sans rupture complète de la première, suivie de recombinaison. Les travaux récents de synthèse des minéraux argileux ont montré qu'elles étaient possibles à partir d'ions et de gels(*). Une phase "précristalline" en ce qui concernait l'alumine en particulier, était nécessaire pour favoriser la progression de la cristallisation.

(*) Voir à ce sujet le compte-rendu du colloque C.N.R.S. "Genèse et Synthèse des argiles" dans son ensemble.

Toutefois, ceci semble un peu remis en question par FRIPIAT, GASTUCHE et de KIMPE (34), qui ont envisagé récemment le passage d'une forme cristalline à une autre sans perturbation profonde de la structure. Ceci serait peut-être possible, en effet, à partir de minéraux à structure assez simple comme celle de l'olivine et pourrait expliquer le passage olivine-iddingsite par exemple .

b) Il est logique d'envisager le passage d'un mica à un minéral argileux de type 2 : 1, sans rupture de la structure initiale, en raison des analogies certaines présentées par ces minéraux. Les passages de muscovite à illite, ou de biotite à vermiculite ou montmorillonite ne sont pas toujours aisés à expliquer malgré une simplicité apparente : JACKSON (40, 41) HENIN et CAILLERE (10).

3.1 - Altération des roches et des minéraux.

Les processus dont l'action combinée aboutissent à la formation des sols, ont fait l'objet de travaux importants : MERRILL (48) et BARSHAD (2). Quelques grandes lignes seront envisagées ci-après, à propos des minéraux ferrifères. L'altération dépend des processus mis en cause, et de la manière d'être des minéraux.

a) Processus mis en cause. L'eau est l'agent essentiel de presque toutes les opérations car elle fonctionne comme une source importante d'ions H^+ ou OH^-. Les processus qui vont intervenir sont essentiellement : échange, hydrolyse, mise en solution ; oxydation et réduction ; adsorption, chélation, etc. Dans le cas particulier des minéraux ferrifères, les processus importants seront : l'oxydation et la réduction, ainsi que la mise en solution par voie ionique ou par complexation. Lorsque Fe^{2+} passe à l'état de Fe^{3+}, il y a déséquilibre dans les charges : un cation devra quitter le réseau en compensation.

b) La manière d'être des minéraux. Le réseau pourra présenter des points faibles par où l'attaque se fera plus ou moins facilement.

Dans les tétraèdres, certains Si sont remplacés par de l'Al (feldspaths, micas). Or, l'atome d'Al est nettement plus gros que celui de Si. Dans les octaèdres, le rayon ionique de Fe^{2+} est nettement plus gros que celui d'Al. Il en résultera une certaine distorsion dans le réseau.

La compacité est également un facteur de résistance aux altérations. Plus la maille est petite, et mieux elle se comporte. Par exemple, la biotite a un volume unitaire de 489 $Å^3$ et elle contient Fe^{2+} ; la muscovite n'a qu'un volume de 459 $Å^3$ et ne contient pas de Fe^{2+}. Ces deux faits contribuent à expliquer la plus grande résistance de la muscovite à l'altération.

La forme de la maille et le nombre d'ions réactifs en surface peuvent intervenir. Les vides dans les structures peuvent également permettre la pénétration d'ions étrangers dans un réseau.

Altération de quelques minéraux ferrifères.

L'altération des minéraux est sous la dépendance d'un grand nombre de conditions particulières. Les unes sont dûes à la nature même des minéraux, les autres au milieu dans lequel ils sont placés. En fait, sauf pour le cas de minéraux particulièrement difficiles à altérer, dans un milieu donné, tous les minéraux finiront par se transformer.

Certains auteurs estiment que la structure des minéraux est responsable de leur comportement vis-à-vis des agents d'altération. Les péridots (tétraèdres isolés), les pyroxènes (chaines simples de tétraèdres), les amphiboles (chaines doubles de tétraèdres) devraient se comporter moins bien que les micas qui présentent une structure phylliteuse. En fait, il semble bien que la présence de fer ferreux dans le réseau est le grand responsable des modifications profondes qui vont s'y dérouler. La transformation de Fe^{2+} en Fe^{3+} va modifier complètement l'équilibre des charges dans le réseau et déterminer le départ d'ions alcalins qui, situés dans les cavités hexagonales des couches tétraédriques, assuraient l'équilibre dû à une répartition inégale des charges dans le réseau. La présence de l'ion Fe^{3+} s'accompagne rapidement de son départ de la couche octaédrique et la dislocation de l'édifice, tandis que l'hydroxyde précipite.

Le sort de la biotite a été examiné dans différentes conditions. Dans la zone intertropicale, M. BONIFAS (5) a montré que ce mica donnait d'abord une chlorite puis de la goethite. WALKER (64) en Ecosse note que dans la biotite, le fer s'oxyde, puis se sépare sous forme de goethite. Il note, toutefois, les formes intermédiaires de vermiculite et chlorite qui peuvent évoluer à leur tour en montmorillonite ou kaolinite.

ADDISON et SHARP (1) proposent un mécanisme pour expliquer l'oxydation du fer ferreux dans les silicates hydroxylés. (Les amphiboles sont pris comme exemples). La réaction générale serait la suivante :

$$4\ Fe^{2+} + 2n\ OH + O_2 \longrightarrow 4\ Fe^{3+} + (n+2)\ O^{2-} + nH_2\ O$$

L'oxydation se produit seulement à la surface des minéraux et progresse grâce à la présence et la migration de protons et électrons à travers le cristal. Des ions non oxydables, tels que Mg^{2+} et l'eau formée pendant l'oxydation gênent la réaction.

Les produits obtenus sont très variés et dépendent des conditions de drainage, de température, de la présence ou non de matière organique, etc..

Exemples :

YARILOVA (66) signale qu'en haute altitude (4 000 m en Asie Centrale), la syénite est altérée sous une végétation d'herbes et d'algues, par une succession d'oxydations et réductions, et que, même dans ces conditions très spéciales, 30 % des minéraux sont de néoformation (dominance de nontronite et beidellite).

COLLIER (20, 21) DEJOU (23) ont étudié l'altération de granites en France. Ils ont reconnu que les produits d'altération étaient l'illite (plus de 50 %) et la kaolinite associés à des hydroxydes de fer (goethite) et du quartz.

LENEUF (46) a étudié l'altération des granites sous le climat tropical de la Côte d'Ivoire. Il y a reconnu la dominance de kaolinite et d'hydroxydes de fer. L'altération des roches basiques a fait l'objet de nombreuses recherches sous les tropiques (CAILLERE et HENIN (13), SHERMAN et UEHARA (61), SEGALEN (62), PECROT, FRIPIAT et al (55), DELVIGNE (24). On a reconnu qu'en cas de drainage défectueux, les produits montmorillonitiques étaient fréquents. En cas de drainage convenable, kaolinite, gibbsite et oxydes et hydroxydes ferriques existaient en abondance.

M. BONIFAS (5) a étudié l'altération de diverses roches en Guinée et a constaté l'altération des biotites en chlorites, celle de magnétite en maghémite près de la roche-mère. Le produit d'altération final des roches ultra-basiques est de la goethite et de l'hématite, en quantités telles qu'elles font l'objet d'exploitation.

3.2 - **Altérations au laboratoire.**

Différents chercheurs ont voulu accélérer au laboratoire les processus naturels d'altération.

PEDRO (55, 57, 58) a traité à l'eau et dans différentes conditions physico-chimiques des roches broyées de diverse nature. Il observe que la nature de la roche étudiée n'influence pas le produit obtenu, mais que celui-ci dépend avant tout des conditions physico-chimiques de l'altération.

La formation par synthèse de minéraux phylliteux argileux dans le lessivat ne peut se produire spontanément que dans le cas d'un certain équilibre silice/cations ; cette formation est favorisée par un lessivage acide. C'est ainsi que cet auteur a constaté :

- en milieu neutre (eau pure), les produits obtenus sont amorphes ; aucune cristallisation ne se produit, même au bout de trois ans. La richesse en silice est très élevée et le déséquilibre silice/cations accusé. Si on ajoute du magnésium, le rapport silice/cations est très modifié et on obtient une phyllite trioctaédrique (berthiérine).

- en milieu acide, (en présence d'acide carbonique), on obtient dans le lessivat, un produit vert contenant du carbonate de calcium et une phyllite trioctaédrique (bowlingite riche en Fe^{2+} et Fe^{3+}).

En présence d'acide sulfhydrique, le produit obtenu est noir, il contient de la saponite, mais aussi de l'hydrotroïlite FeS, n H_2 O, du gypse, de l'anhydrite, du soufre.

Des minéraux argileux eux-mêmes ont fait l'objet d'études d'altération accélérée :

GASTUCHE DELMON, VIELVOYE (33), CHAUSSIDON et VILAIN (17) ont attaqué des argiles par des réactifs acides et en ont fait l'étude cinétique. MUKHERJEE et al (51, 52), en lessivant des argiles par des sols neutres, ont réussi à extraire de l'alumine et des hydroxydes de fer. CAILLERE et HENIN (10) ont obtenu de la chlorite en traitant une montmorillonite avec du chlorure de magnésium.

Toutes ces opérations permettent de mieux comprendre les phénomènes naturels.

3.3 - Le fer libéré lors de l'altération des minéraux primaires peut participer, avec la silice, la magnésie, l'alumine, à l'édification de minéraux nouveaux : nontronite, illite, chlorite, vermiculite, etc.. Il peut précipiter sur place et faire corps avec les argiles, ou bien constituer des amas ferrugineux plus ou moins importants (concrétions, cuirasses, etc.). Il peut être complexé par l'humus et participer au complexe argilo-humique. Il peut être réduit, circuler dans le sol sous forme d'ion (Fe^{2+}) ou de chélate(*), être réoxydé et précipité. Tous ces sorts possibles du fer seront envisagés dans les chapitres ultérieurs.

Mais, il peut aussi quitter le sol (généralement sous forme réduite ou complexée) ; il quitte en même temps le domaine de la pédologie pour pénétrer dans celui de la géologie. Les concentrations naturelles de fer, leurs génèses et constituants feront l'objet du paragraphe suivant.

4. - LES MINERAIS DE FER ET LEURS GISEMENTS

La plupart des minéraux des mines de fer s'observent également dans les sols. Ce sont des silicates, des sulfures, carbonates, oxydes et hydroxydes. Leur répartition n'obéit plus aux causes d'ordre géographique et climatique qui sont déterminantes pour les sols. Voici les minéraux que l'on trouve dans quelques gisements importants du monde.

Auteurs	Localisation	Minéraux
HARRISSON	Labrador	Magnétite, minnésotaïte, sidérose, jaspilite.
MEDINA, ARRIVOS	Sahara espagnol	Magnétite, hématite.
MILES	Australie	Hématite.
THAYER	Libéria	Hématite, Magnétite.
FRIEDMANN	Est des U.S.A.	Magnétite.
GHEITH	Kiruna (Suède)	Magnétite.
KRUMBEIN et GARRELLS	Michigan, U.S.A.	Pyrite, siderose, chlorite, chamosite, hématite.
COTHEILO NEIVA	Portugal	I - Magnétite, Hématite 2 - Magnétite, séricite, chlorite. 3 - Magnétite, chlorite.
CAILLERE, KRAUT	France	Goethite, hématite, sidérose, chlorites.

(*) BASS BECKING et MOORE (3) ont montré que dans certains sédiments (d'estuaire en particulier) le fer était combiné à la matière organique. L'existence de chélate a été admise.

4.1 - Une classification des différents types de gisements a été proposée par RAGUIN (57). Certains modes de mise en place font appel à des phénomènes étrangers à la pédologie, d'autres, au contraire, présentent des rapports étroits avec celle-ci.

Dans le premier groupe, on peut distinguer les modes de gisements suivants :

Les gisements de *ségrégation* sont caractérisés par une différenciation magmatique. C'est le cas des gisements suédois où la magnétite est le minéral essentiel.

Les gisements *pyrométasomatiques* résultent de transformations de roches volcaniques et calcaires en skarns par métamorphisme de contact (gisements de l'Oural).

Les gisements hydrothermaux sont caractérisés par des amas de substitution hypothermaux de magnétite (Mellila) et des filons mésothermaux de sidérite (Siegerland).

Les gisements de *substitution* se produisent au sein des calcaires (Ouenza).

Les gisements *exhalatifs* résultent de l'action de volcans sous-marins (Keewatin).

Les gisements *précambriens* (quartzites ferrifères), très importants du point-de-vue économique, présentent un type particulier avec alternance de niveaux ferrugineux et siliceux. Les minéraux ferrugineux sont essentiellement l'hématite (martite). On peut trouver également des silicates : minnésotaïte, greenalite, chlorite, etc.. Ce type de gisement, important aux U.S.A. et Canada (Lac Supérieur) est également présent en U.R.S.S.

Dans le deuxième groupe de gisements, les phénomènes pédogénétiques ont une importance marquée.

Les gisements *oolithiques* se retrouvent dans différents étages de l'échelle stratigraphique avec partout le même aspect (Ordovicien en Anjou et Normandie, Lias en Lorraine, Dévonien inf. à Tindouf, etc.). Ces gisements ont fait l'objet de nombreux travaux de CAYEUX (16), BICHELONNE et ANGOT (4), ORCEL, CAILLERE et HENIN (54), DEUDON (25), CAILLERE et KRAUT (14), BUBENICEK (9).

Les oolithes comportent un noyau (quartz, débris calcaire, ou de fossile) et des pellicules concentriques de produits ferrugineux. Elles constituent de petites concrétions ovoïdes de l'ordre du millimètre. CAILLERE et KRAUT (14) ont procédé à de nombreuses déterminations sur des échantillons provenant du Bassin de Lorraine. Ils y ont reconnu six sortes de constituants :

- des oxydes et hydroxydes : magnétite, maghémite, hématite, goethite, stilpnosidérite.
- des sulfures : pyrite, marcassite, galène, blende, chalcopyrite, chalcocite.
- des carbonates : calcite, sidérose.
- des silicates : antigorites ferrifères, nontronite, chlorites, pseudochlorites.
- des phosphates : phospho-carbonates et fluo-phosphocarbonates de calcium.
- des minéraux détritiques : quartz, micas, feldspaths, tourmalines et zircons.

Il n'y a jamais de minerai monophasé ; le plus souvent, il y a deux constituants principaux, parfois trois. Il n'y a pas d'âge déterminé pour un type de minéral (par exemple, il n'y a pas d'époque calcaire ou silicatée).

On trouve généralement la superposition suivante (CAILLERE et KRAUT).

n. Supérieur	Hydroxydes et oxydes ferriques Fe^{3+}
n. Moyen	Hydroxydes de Fe^{3+} et silicates, carbonates de Fe^{2+}.
n. inférieur	Silicates et carbonates de Fe^{2+}.

Les théories sur la génèse des oolithes et des gisements sont très variables suivant les auteurs. Tour à tour, CAYEUX (16), BICHELONNE et ANGOT (4), CAILLERE et KRAUT (14) et plus récemment, BUBENICEK (9) ont présenté des théories parfois contradictoires. Celle de BUBENICEK assigne une origine détritique à tous les constituants. C'est la matière organique emprisonnée dans le sédiment au moment de son dépôt qui est responsable de réorganisations diagénétiques en faisant varier le potentiel d'oxydo-réduction. ERHART (27, 28) applique le phénomène de biorhexistasie à la génèse de ces minerais, en particulier au cas des minerais de la Harz. Les oolithes se forment en milieu marin aux dépens de solutions colloïdales d'hydroxydes venues de plaines marécageuses acides. Pendant la même période, dans des zones exondées, s'accumulent des pisolites et concrétions d'origine pédogénétique; un faible mouvement tectonique suffira à éroder les dernières pour les amener au-dessus des oolithes.

Les gisements d'altération ferrallitique.

Par altération superficielle de roches pauvres en alumine, on peut avoir des concentrations riches en fer. C'est le cas de CONAKRY (dunite) où le fer se trouve sous forme de goethite surtout (Cf. BONIFAS (5). Des gisements de ce genre sont également connus à Cuba, aux Philippines. FRASCHE (32) a longuement étudié le gisement de Surigao (Ile de Mindanao - Sud de l'archipel des Philippines), et a conclu que le gisement est d'origine latéritique. La minerai de fer, très tendre, mais avec concrétions ferrugineuses, dérive de l'altération de dunite serpentinisée sous-jacente. Les minéraux dominants sont goethite, hématite, avec un peu de "bauxite" (probablement rognons gibbsitiques) et kaolinite.

4.2 - Explications générales pour la formation de ces gisements de fer.

Différentes tentatives ont été effectuées pour expliquer la génèse et la localisation des minerais de fer. KRUMBEIN et GARRELS (43) ont montré les relations très étroites qui existaient entre le pH et le potentiel d'oxydo-réduction du lieu de la sédimentation ferrugineuse et ont donné des exemples précis basés sur les gisements d'Amérique du Nord. HARDER (38) a insisté sur l'importance des bactéries dans le dépôt de certains minerais en particulier $FeOOH$, CO_3Fe, FeS_2.

Une théorie générale a été présentée par GOLDSCHMIT (37) en 1945, et reprise par LOMBARD (47) en 1953 et 1956. Elle peut se résumer ainsi :

Après une orogénèse, l'érosion de la zone soulevée provoque d'abord un entraînement et un dépôt de sables (S) puis d'argiles (A). Le continent pénéplané peut alors se couvrir de ferrallites (si le climat le permet) ; l'érosion entraînera alors les oxydes de fer (O). On aboutira enfin aux carbonates et dépôts salins (C). En 1956, ERHART (26) propose un cycle qui se déroule en sens inverse. Lorsque sur un continent se développe une végétation forestière, celle-ci fonctionne comme un filtre et provoque l'élimination des bases alcalines et alcalino-terreuses et de la silice (C). La destruction de la forêt se traduit par l'enlèvement des oxydes (O) des argiles (A), puis des sables (S).

G. MILLOT (49) a tenté d'opérer la synthèse de ces deux manières de voire, apparemment contradictoires. H. et G. TERMIER (63) estiment que la biorhexistasie doit conserver une valeur locale et s'appliquer aux périodes de calme tectonique et non aux orogénèses. C'est précisément le cas en Afrique intertropicale, dont la stabilité est grande depuis le début du secondaire et qui n'a pas participé à l'orogénèse alpine.

Il appartiendra aux pédologues et aux géologues, par de nombreux exemples précis, d'apporter des arguments à la solution de ce problème. Dans cet ordre d'idées, une contribution importante à l'étude des gisements oolithiques du Niger vient d'être faite par FAURE (29). Cet auteur a insisté sur le fait que le fer doit d'abord être concentré quelque part, puis transporté vers le lieu de sédimentation. En cours de route, le fer peut être immobilisé et mis en réserve. Ceci fait que les cycles sédimentaires où intervient le fer peuvent être assez complexes.

5. - RESUME ET CONCLUSIONS

Le fer est un des constituants essentiels de l'écorce terrestre. La teneur est comprise, suivant les auteurs, entre 4,6 et 5,1 %.

Le fer est présent dans de très nombreux minéraux classés accessoires, primaires et secondaires. Les minéraux accessoires n'ont pratiquement pas d'importance en pédologie ; il s'agit de sulfures, oxydes, molybdate, phosphates, arséniates, etc.. Les minéraux primaires constituent les points de départ des minéraux du sol proprement dits : spinelles, péridots, pyroxènes, amphiboles, micas sont les plus connus. Les minéraux secondaires, formés à partir des précédents, comprennent des silicates phylliteux (minéraux à 7, 10 ou 14 Å), des sulfates, phosphates, hydroxydes et oxydes.

L'altération des minéraux des roches résulte de l'action de différents processus tels que hydrolyse, mise en solution, oxydation et réduction, etc.. Les minéraux sont eux-mêmes plus ou moins facilement altérables suivant qu'il y a ou non remplacement de Si par Al dans les tétraèdres, présence de fer ferreux dont le remplacement par du fer ferrique provoque un déséquilibre des charges, etc..

Les produits obtenus sont en relation avec les conditions de l'altération, climat, drainage.

Des essais d'altération de roches au laboratoire ont été couronnés de succès. On a pu également obtenir des diagénèses de minéraux argileux, ainsi que des hydroxydes à partir de silicates. Le fer ainsi libéré peut participer à la synthèse des minéraux secondaires. Il peut être alors incorporé au sol et obéir au dynamisme propre à celui-ci (migration oblique, per ascensum ou descensum, immobilisation) ; il peut également être éliminé et entraîné au loin par les eaux. Il grossira alors, à un moment ou un autre, les minerais de fer.

Un grand nombre de minéraux des minerais de fer sont tout à fait semblables à ceux du sol. Un certain nombre de silicates paraissent seuls propres aux mines de fer. Les types de gisements sont variés : de ségrégation, métasomatiques, hydrothermaux, quartzitiques, etc.. Les gisements oolithiques et d'altération latéritique ont une très grosse importance économique. Leur génèse ne peut se comprendre sans faire appel à la pédologie. Des explications générales ont été présentées par différents auteurs.

COMPLEMENT SUR L'IDDINGSITE

L'iddingsite est un minéral souvent rapproché des montmorillonites. Il a été nommé par LAWSON en 1893 en l'honneur du minéralogiste IDDINGS. Il a été étudié par ROSS et SHANNON (60) en 1926. Ces auteurs constatent qu'il dérive directement de l'olivine des basaltes. Mais l'altération météorique est difficile à admettre dans tous les cas, car il existe dans des roches très saines. ROSS et SHANNON pensent que ce minéral est en relation avec le magma, car il est associé avec des spinelles ($Fe_3 O_4$).

L'iddingsite a pour composition :

$Si O_2$	35 à 42 %	$Ca O$	1 à 3 %
$Al_2 O_3$	1 à 5	$Mg O$	5 à 12
$Fe_2 O_3$	30 à 35	$H_2 O$	5 à 10
			6 - 9

La formule proposée est :

$$3\ Si\ O_2,\ Fe_2\ O_3,\ Mg\ O,\ 4\ H_2\ O.$$

MING SHAN SUN (50) en 1957 pense, après examen du minéral aux rayons X, qu'il s'agit d'un mélange de goethite cristallisée et d'un minéral amorphe.

BROWN et STEPHENS (8) en 1959, sur une nouvelle série d'échantillons, trouvent la goethite et un minéral phylliteux qu'ils rapprochent de la chlorite.

WILSHIRE (65) étudiant l'altération d'olivine et orthopyroxène dans les laves et les intrusions, trouve que les produits sont un complexe interstratifié montmorillonite/chlorite avec de la goethite et non de l'iddingsite, de la bowlingite ou de la serpentine. Un minéral isotrope (chlorophaétite) est formé également. Ces minéraux résultent d'actions hydrothermales, mais la présence de goethite suggère qu'ils résultent également d'altération.

DELVIGNE (24) dans son étude de l'altération des laves basaltiques du Kivu, conclut à la possibilité d'une double origine de l'iddingsite : deutérique et météorique.

BIBLIOGRAPHIE

(1) ADDISON (W.E.), SHARP (J.H.), 1962 - A mechanism for the oxidation of ferrous iron in hydroxylated silicates. Clay Miner. Bull. 28, 5, 72-79.

(2) BARSHAD (I.), 1958 - Soil development in Bear (F.), The Chemistry of the Soil. Chap. I, Rheinhold Pub. N.Y.

(3) BASS BECKING (G.M.), MOORE (D.), 1959 - The relation between iron and organic matter in sediments. J. Sedim. Petrol. 29, 3, 454-8.

(4) BICHELONNE (J.), ANGOT (P.), 1936 - Le bassin ferrifère de Lorraine. Berger-Levrault 483 p. Nancy - Strasbourg.

(5) BONIFAS (M.), 1959 - Contribution à l'étude géochimique de l'altération latéritique. Mém. serv. Carte Géol. Alsace-Lorraine, n° 17 , 159 p.

(6) BOURCART (J.), 1938 - La marge continentale. Essai sur les transgressions et regressions marines. Bull. Soc. Geol. Fr. 5° sér. t. 8 - 393-474.

(7) BRINDLEY (G.W.), 1951 - The crystal structure of some chamosite minerals. Miner. Mag. 29, 57-70.

(8) BROWN (G.), STEPHEN (I.), 1959 - Structural study of Iddingsite from N.S. Wales. Amer . Miner. XLIV 252-260.

(9) BUBENICEK (L.), 1961 - Recherches sur la constitution et la répartition du minerai de fer dans l'Aalénien de Lorraine. Sciences de la Terre VIII, 1-2, 5-204.

(10) CAILLERE (S.), HENIN (S.), 1949 - Experimental formation of chlorite from montmorillonite. Miner. Mag. 28, 612-620.

(11) CAILLERE (S.), HENIN (S.), ESQUEVIN (J.), 1951 - Extraction et étude de quelques phyllites des minerais de fer sédimentaires. C.R.A.S. 233. 1633-4.

(12) CAILLERE (S.), HENIN (S.), 1957 - Proposition pour normaliser la nomenclature des minéraux argileux. Bull. Gr. Fr. Argiles IX, 4, 77-83.

(13) CAILLERE (S.), HENIN (S.), BIROT (P.) 1956 - Sur la formation transitoire de montmorillonite dans certaines altérations latéritiques. C.R.A.S. 244.

(14) CAILLERE (S.), KRAUT (F.), 1954 - Les gisements de fer du Bassin Lorrain. Mém. Mus. Hist. Nat. Sciences de la terre t IV, 1, 1-176.

(15) CAROLL (D.), 1958 - Role of clay minerals in the transportation of iron. Geochim. cosmoch. Acta 14, 1-28.

(16) CAYEUX (L.), - 1909-22 - Les minerais de fer oolithiques de France. Fasc. 1 et 2. Paris.

(17) CHAUSSIDON (J.), VILAIN (M.), 1962 - Etude cinétique de la dissolution acide d'une vermiculite. Ann. Agron. 13, 1, 5-19.

(18) CHOUBERT (G.), 1950 - Reflexions au sujet du pliocène continental. Serv. Geol. Maroc. Notes et mémoires n° 16.

(19) CLARK (F.W.), 1900 - Bull. 168 U.S. Geol. Survey cité dans Merrill (37).

(20) COLLIER (D.), 1959 - Contribution à l'étude de l'altération des granites et de l'évolution des sols sur les plateaux granitiques de l'Auvergne. Bull. A.F.E.S. 1.12.

(21) COLLIER (D.), 1960 - Mise au point sur les processus de l'altération des granites en pays tempérés. Ann. Agron. 273-332.

(22) DANA (J.D. et E.S.), 1944 - The system of mineralogy. J. Wiley & Sons. New-York.

(23) DEJOU (J.), 1959 - Etude comparative des phénomènes d'altération sur granite porphyroïde de Lormes et anatexites à cordiérite du Morvan-Nord et des sols qui en dérivent. Ann. Agron. 2, 101-123.

(24) DELVIGNE (J.), 1960 - L'altération des basaltes du Kivu Méridional (Congo Belge). Mem. Univ. Cath. Louvain Belgique. 197 p.

(25) DEUDON (N.), 1957 - Sur la présence de maghémite dans le minerai de fer de Lorraine. Bull. Soc. Franc. Minér. Crist. 80, 239-241.

(26) ERHART (H.), 1956 - La génèse des sols en tant que phénomène géologique. Masson, Paris, 90 p.

(27) ERHART (H.), 1961 - Sur la génèse de certains gîtes sédimentaires de fer. C.R.A.S. 252, 21, 3307-9.

(28) ERHART (H.), 1961 - Sur la génèse de certains gîtes miniers sédimentaires, en rapport avec le phénomène de biorhexistasie et avec les mouvements tectoniques de faible amplitude. C.R.A.S. 252, 19, 2904-6.

(29) FAURE (H.), 1952 - Reconnaissance géologique des formations sédimentaires post-paléozoïques du Niger Oriental. Thèse Paris 636 p.

(30) FAUST (G.T.), 1955 - Thermal analysis and X ray studies of griffithite. J. Washington Acad. Sci. 45, 66-70.

(31) FICHESSER (G.), 1955 - Données des principales espèces minérales. Sennac ed, Paris, 660 p.

(32) FRASCHE (D.F.), 1941 - Origin of Surigao iron ores. Econ. Géol. 36, 280-305.

(33) GASTUCHE (M.C.), DELMON (B.), VIELVOYE (L.), 1960 - La cinétique des réactions hétérogènes. Attaque du réseau silico-aluminique des kaolinites par l'acide chlorhydrique. Bull. Soc. Chim. fr. 1, 60-70.

(34) GASTUCHE (M.C.), FRIPIAT (J.J.), de KIMPE (C.), 1961 - Génèse des minéraux argileux de la famille du kaolin. Colloque CNRS : Genèse et Synthèse des argiles. N° 105, p. 57 à 65.

(35) GEZE (B.), 1947 - Paléosols et sols dûs à l'évolution actuelle. Importance relative en pédologie théorique et appliquée. Ann. Ec. Nation. Agric. Montpellier t. 27, fasc. IV.

(36) GOLDSCHMIT (V.M.), 1937 - The principles of distribution of chemical elements in minerals and rocks. J. Chem. Soc. 1, 655-673.

(37) GOLDSCHMIT (V.M.), 1945 - The geochemical background of minor elements distribution. Soil Sci. 60, 1 - 7.

(38) HARDER (E.C.), 1919 - Iron depositing bacteria and their geological implications. US Geol. Surv. Prof. pap. 113, 89.

(39) HENDRICKS (S.B.), ROSS (C.S.), 1941 - The chemical composition of glauconite and celadonite. Amer. Miner. 26, 683-708.

(40) JACKSON (M.L.) et al. 1948 - Weathering sequence of clay size minerals in soils and sediments. Fondamental generalisation. Journ. Phys. Coll. Chem. 52, 1237-1260.

(41) JACKSON (M.L.) et al. 1952 - Chemical weathering of layer silicates. Proc. Soil Sci. Soc. Amer. 16, 5-6.

(42) JUNG (J.), 1958 - Précis de Petrographie. Masson, Paris, 314 p. 160 fig. 20 pl.

(43) KRUMBEIN (W.C.), GARRELS (R.M.), 1952 - Origin and classification of chemical sediments in terms of pH and oxydation-reduction potentials. J. Geol. 60, 1-33.

(44) LACROIX (A.), 1926 - La minéralogie de Madagascar. Challamel, Paris, 3 vol.

(45) LAPADU-HARGUES (P.), 1954 - Précis de minéralogie. Masson, Paris, 311 p.

(46) LENEUF (N.), 1959 - L'altération des granites calco-alcalins et des granodiorites en Côte d'Ivoire forestière et les sols qui en sont dérivés. Thèse Fac. Sciences 210 p. Publ. ORSTOM, Paris.

(47) LOMBARD (A.), 1953 - Les rythmes sédimentaires et la sédimentation générale. Essai de synthèse. Rev. Inst. Franc. du Pétrole Paris.

(48) MERRILL (G.), 1921 - A treatise on rock weathering and soils. Mac-Millan, New-York.

(49) MILLOT (G.), 1957 - Des cycles sédimentaires et de trois modes de sédimentation argileuse. C.R.A.S. 244. 2536-9.

(50) MILLOT (G.), PERRIAUX (J.), LUCAS (J.), 1961 - Signification climatique de la couleur rouge des grès permo-triasiques et des grandes séries détritiques rouges. Bull. Serv. Carte Géol. Als. Lorr. t. 14, fasc. 4, pp. 91-100, Strasbourg, 1961.

(51) MING SHAN SUN, 1957 - The nature of Iddingsite in some basaltic rocks from New-Mexico. Amer. Miner. 42, 525-533.

(52) MUKHERJEE (J.N.) et al., 1947 - Libération of H, Al, Fe^{3+} ions from clay minerals on repeated salt treatments and desaturations. Coll. Sci. 2, 247-256.

(53) MUKHERJEE (J.N.) et al., 1948 - id J. Coll. Sci. 3, 437-446.

(54) ORCEL (J.), HENIN (S.), CAILLERE (S.), 1949 - Sur les silicates phylliteux des minerais de fer oolithiques C.R.A.S. 229, 134-9.

(55) PECROT (A.), GASTUCHE (M.C.), VIELVOYE (L.), DELVIGNE (J.), FRIPIAT (J.J.), 1962 - L'altération des roches et la formation des sols au Kivu. Publ. INEAC N° 97. 87 p.

(56) PEDRO (G.), 1960 - Altération expérimentale des roches par l'eau sous atmosphère de CO . C.R.A.S. 250, 2035-7.

(57) PEDRO (G.), 1960 - Génèse de minéraux argileux par évolution des matériaux amorphes provenant de l'altération de diverses roches. C.R.A.S. 250, 1697-9.

(58) PEDRO (G.), 1962 - Génèse des minéraux argileux par lessivage des roches cristallines au laboratoire. Genèse et Synthèse des argiles. CNRS. Paris 99-107.

(59) RAGUIN (E.), 1960 - Géologie des gîtes minéraux. Masson, Paris, 686 p. (chap. XV, p. 251 à 304).

(60) ROSS (C.S.), SHANNON (E.V.), 1926 - The origin, occurence, composition and physical properties of Iddingsite. Proceed U.S. Nat. Museum 47, 1-19.

(61) SHERMAN (G.D.) et UEHARA (G.), 1957 - The weathering of olivine basalt in Hawaii and its pedogenetic significance. Proceed. Soil Sci. Soc. Amer. 20, 3, 337-340.

(62) SEGALEN (P.), 1956 - Etude des sols dérivés de roches volcaniques basiques à Madagascar Mem. IRSM D, VIII, I-182.

(63) TERMIER (H. et G.), 1960 - Erosion et sédimentation Masson, Paris, p. 193.

(64) WALKER (C.F.), 1949 - Decomposition of biotite in the soil. The Miner. Mag. 28, 206, 693-703.

(65) WILSHIRE (H.G.), 1958 - Alteration of olivine and orthopyroxene in basic lavas and shallow intrusions. Amer. Miner. 44, 120-147.

(66) YARILOVA (E.A.), 1950 - The transformation of the minerals of syenite in the first stages of soil formation. Trudy Pochvov. Inst. Dokuch. 34, 110-142.

CHAPITRE 3

LES MINÉRAUX FERRUGINEUX D'INTÉRÊT PÉDOLOGIQUE DÉFINITIONS ET STRUCTURE

INTRODUCTION

Les produits ferrugineux des minéraux des roches se sont altérés, et le fer a été séparé du reste du squelette minéral.

Une partie de ce fer passe en solution sous une forme qui reste encore à définir avec précision (ionique à l'état ferreux, sous forme d'hydrosol, de complexe ou de chélate minéral ou organique), et va, par un trajet qui peut être plus ou moins long, grossir un minerai de fer en formation.

Une autre partie restera dans le sol où il pourra migrer ou s'immobiliser plus ou moins longtemps. Les produits ferrugineux se présenteront sous forme cristallisée ou amorphe, ou bien seront inclus dans des molécules complexes qui seront étudiées ultérieurement.

Dans ce chapitre, on tentera de donner une définition chimique et structurale aussi précise que possible des principaux produits ferrugineux du sol. Pour les problèmes des structures des minéraux, on a consulté avec profit les traités de PAULING (57), EVANS (21) et GAY (26).

1. - LES SILICATES FERRUGINEUX DU SOL

Les minéraux silicatés du sol peuvent se ramener à 4 grandes catégories : montmorillonite (nontronite), illite, vermiculite et chlorite.

La nontronite a été nommée par BERTHIER (6) en 1827. Ce nom désignait un minéral en provenance de l'arrondissement de Nontron près de Limoges. Il s'agissait d'un silicate hydraté de fer. C'est COLLINS (16) qui, en 1877, rapprocha ce minéral de la montmorillonite. De 1928 à et 1935, LARSEN et STEIGER (39), ROSS et KERR (57), GRUNER (31), établirent la parenté étroite entre nontronite et montmorillonite.

THELMITZ (62) a montré qu'on pouvait, avec des acides moyennement dilués $\left(\frac{N}{10} \text{ à } \frac{N}{5}\right)$ déplacer du fer du réseau, que l'adsorption de Fe_2O_3 sur la surface de l'argile est quasiment totale quand on lessive l'argile avec $FeCl_3$, que cette nontronite ferrique est hydrolysable facilement par l'eau en nontronite H et Fe_2O_3 qui précipite sur le minéral en donnant une couleur rouille.

ALLEN et SCHEID (1) décrivent, dans la région de la rivière Columbia dans l'Orégon (U.S.A.), des nontronites qui renferment toutes, en position octaédrique, un peu d'alumine et de magnésium. Les cations extérieurs sont essentiellement du calcium. La nontronite se forme par altération de verre volcanique en passant par le stade palagonite ; on obtient également ce produit, jaune-verdâtre, à partir de l'augite et de l'iddingsite. (On pense que la palagonite résulte de l'action de la vapeur d'eau sur le verre au moment de l'émission). La nontronite ne se forme que dans les zones de mauvais drainage où stagnent les solutions chargées en bases.

DION (20) a indiqué qu'avec le réactif tartrate-Al qu'il préconise pour l'extraction du fer libre, le fer du réseau est presque entièrement extrait. En effet, le fer s'y trouve à l'état Fe^{3+} de rayon ionique 0,67 Å ; la réduction en Fe^{2+} fait passer ce rayon à 0,83 Å, apportant une distorsion importante du réseau et provoquant l'attaque facile du minéral.

SAWHNEY et JACKSON (58) ont calculé les formules de nombreuses montmorillonites du sol qui comportaient un peu de Fe^{3+}. La formule proposée par ROSS et HENDRICKS (56) pour la nontronite est la suivante :

$$(Si_{7,34}, Al_{0,66}) Fe_4^{3+} + O_{20} (OH)_4$$

L'équilibre des charges n'est pas réalisé, en raison du remplacement de Si par Al en position tétraédrique. Le déficit de charge (ici 0,66) doit être compensé par des cations situés entre les feuillets. MAC KENZIE, MELDAU et ROBERTSON (42) ont étudié les formes et la minéralogie de ce produit.

La capacité d'échange varie suivant les auteurs : THELMITZ (62) indique 80 méq/100 g, DION (20) 126 méq/100 g.

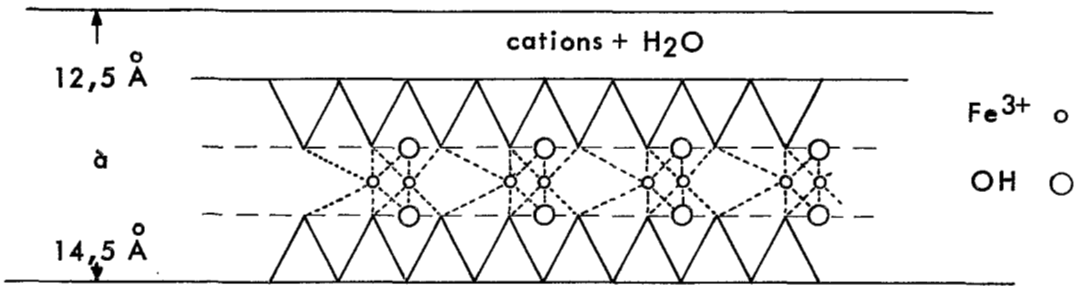


Figure 8 - Structure de la nontronite.

La couche tétraédrique est centrée sur Si (remplacé par un peu d'Al). La couche octaédrique est centrée sur Fe^{3+} coordonné à 4 O et 2 OH. (Les O sont au sommet des tétraèdres et ne sont pas explicités sur la figure 8).

Le terme *d'illite* a été proposé par GRIM, BRADLEY et BRAY (29) en 1937 pour désigner des argiles ayant la structure générale des micas et qu'on pouvait trouver en différents points des U.S.A., en particulier dans l'Illinois.

Dans les illites ferrifères, les teneurs en $Fe_2 O_3$ varient de 2 à 12 %. STREMME (61) a décrit un minéral qu'il nomme *"Eisen-illit"* et qu'il trouve dans l'horizon B de sols bruns forestiers. Ce minéral qui constitue 12 % du contenu minéral total de l'horizon est accompagné de quartz, illite, mica et montmorillonite. Examiné aux rayons X, ce minéral présente deux raies très fortes à 4,50 et 4,34 Å. JUNG (37) détermine des produits illitiques ferrifères dans les argiles du bassin sédimentaire de Salins (Cantal) ; ces produits sont à mi-chemin entre les illites proprement dites et la glauconite. Dans la *glauconite*, les teneurs en fer peuvent atteindre 18 %. Dans la *céladonite*, les teneurs sont de l'ordre de 8 %. Ce minéral observé dans les produits d'altération de certains basaltes, doit être formé surtout à partir des éléments de l'olivine qui fournit Si, Mg et Fe^{2+} qui s'oxyde partiellement en Fe^{3+} ; Al est fourni par d'autres minéraux.

La formule de la glauconite est [HENDRICKS, ROSS (35)]:

$$(Si_{7,3} Al_{0,7}) (Al_{0,94}, Fe_{1,94}^{3+}, Fe_{0,38}^{2+}, Mg_{0,86}) O_{20} (OH)_4 (K, Ca\ 1/2, Na)_{1,68}$$

C'est une illite dioctaédrique où des remplacements ont lieu dans la couche tétraédrique et dans la couche octaédrique. Le déséquilibre de charge est compensé par des cations qui s'insèrent dans les cavités hexagonales de la couche tétraédrique des feuillets. La capacité d'échange est de 30 méq/100 g. La couche tétraédrique est centrée sur Si (partiellement remplacé par Al) la couche octaédrique sur Fe^{3+}, partiellement remplacé par Mg^{2+} ou Fe^{2+} et Al^{3+}.

La capacité d'échange de bases est voisine de 30 méq/100 g.

Le terme de *Vermiculite* a été utilisé par WEBB (67) en 1824 et a longtemps désigné des produits d'altération de la biotite et de la phlogopite. La structure de ce minéral a été déterminée par GRUNER (31) en 1934, précisée par HENDRICKS et JEFFERSON (34) en 1938. Mc EWAN (41) a montré en 1941 que ce minéral pouvait être trouvé dans les argiles des sols. Les teneurs en $Fe_2 O_3$ peuvent atteindre 10 %.

La formule générale de la vermiculite est la suivante :

$$(Si_{8-x}\ Al_x)\ (Mg,\ Fe^{2+})_6\ O_{20}\ (OH)_4,\ y\ H_2O + (Mg,\ Ca)_x$$

Le feuillet est de type mica trioctaédrique. La compensation des charges se fait à l'extérieur du feuillet par des cations très hydratés. La capacité d'échange est élevée: 130 méq/100 g.

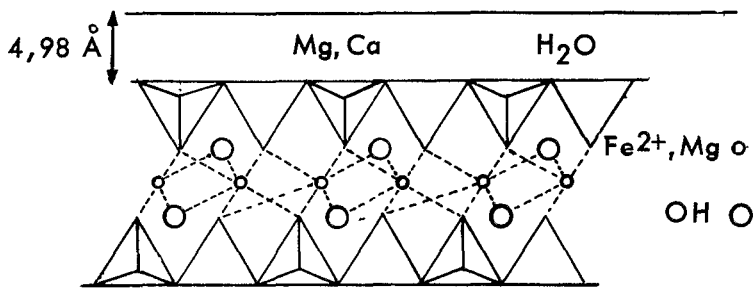


Figure 9 - Structure d'une vermiculite.

Le terme de *chlorite* est très ancien, puisqu'il remonte à 1800, et est dû à WERNER. Il désigne des minéraux riches en fer ferreux, de couleur verdâtre. La composition et la structure des chlorites a été élucidée grâce aux travaux de ORCEL (50) .1927, PAULING (51) 1930. Mac MURCHY (44) 1934, BARSHAD (2) 1948, BRINDLEY et ROBINSON (8) 1951, Mac EWAN (41) a reconnu la présence de chlorites dans les sols.

La formule générale est :

$$(Si,\ Al)_8\ (Mg,\ Fe^{2+})_6\ O_{20}\ (OH)_4$$
$$(Mg,\ Al)_6\ (OH)_{12}$$

Les teneurs en Fe^{2+} peuvent atteindre 40 %. La capacité d'échange est de 20 à 30 méq/100 g.

La structure est la suivante : le feuillet comprend deux parties :

- la première est analogue à un mica trioctaédrique comme un feuillet de vermiculite,
- la deuxième est analogue à celle de la brucite.

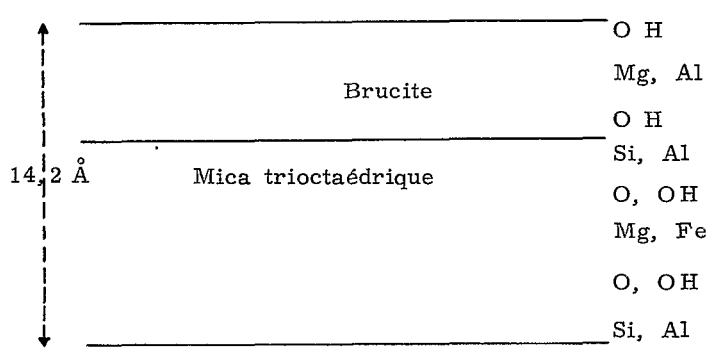


Figure 10 - Structure d'une chlorite.

Le déficit de charge dû à la substitution de Si par Al dans la couche tétraédrique est compensé par des remplacements de Mg par Al dans la couche brucitique.

Les *pseudo-chlorites* paraissent connues depuis une douzaine d'années, depuis les travaux de MAC EWAN et STEPHEN (41), CAILLERE et HENIN (10). Ces minéraux sont assez fréquents aux U.S.A.

La structure suivante a été proposée par KLAGES et WHITE (38) : le minéral comprend deux couches : l'une à 10 Å paraît pouvoir être celle d'une montmorillonite ou vermiculite dioctaédrique, l'autre est une couche brucitique *discontinue* centrée sur Al ou Fe.

2. - LES HYDROXYDES

Une certaine confusion a longtemps régné dans la désignation des hydroxydes de fer souvent diversement hydratés. On a donné de nombreux noms à des substances qui se présentaient sous des aspects différents. Ce n'est qu'à la suite de la mise en oeuvre de moyens d'examen modernes (analyse thermique différentielle, analyse thermo-pondérale, diffraction de rayons X, absorption dans l'infra-rouge, etc.), que l'on a pu connaître avec précision leur nature exacte.

Dès 1789, BECHER découvre un minéral ferrugineux dans la région de SIEGEN (Allemagne) et le dénomme "rubinrother Eisenglimmer". En 1806, LENZ nomme ce minéral en l'honneur de GOETHE : *goethite*. En 1814, ULMANN décrit deux minéraux, l'un se présentant en masses concrétionnées : pyrrosiderite, l'autre en paillettes rouges : *lepidocrocite*. En 1823, BREIHAUPT parle de "nadeleisenerz" minéral cristallisé en longues aiguilles. Cependant, en 1834 KOBELL, puis en 1901 A. LACROIX, montrent que goethite, lépidocrocite, nadeleisenerz ont la même composition chimique Fe_2O_3, H_2O (tandis que la limonite devait s'écrire $2\ Fe_2O_3$, $3\ H_2O$). Entre temps, aux noms précédents étaient venus s'ajouter : turgite, hydrohématite, hydrogoethite, limonite xanthosidérite pour les produits cristallisés, et stilpnosidérite et limnite pour les produits amorphes.

En 1919, POSNJACK et MERWIN (54), en 1925 GAUBERT (25) utilisant l'analyse thermique différentielle, réduisent le nombre de produits à deux : goethite et lépidocrocite. GAUBERT, en particulier, montre que la limonite est une goethite impure. En 1929, BOHM (7), utilisant les rayons X, distingue nettement goethite et lépidocrocite. En 1932, BAUDISCH et ALBRECHT (3) travaillent sur la lépidocrocite ou "Ferric Hydroxide". En 1935, GOLDZSTAUB (28) reprend l'étude des hydroxydes par les rayons X, le magnétisme, l'absorption dans l'infra-rouge et établit leurs structures. Celles-ci sont précisées par EWING (22, 23) en 1935 qui établit le parallélisme des structures des couples : goethite-diaspore et lépidocrocite-böhmite. Les structures de ces minéraux sont maintenant bien connues.

En 1939, GLEMSER et GWINNER (27) décrivent un nouvel hydroxyde $\delta\ Fe_2O_3$, H_2O ; en 1946, WEISER et MILLIGAN (69) décrivent $\beta\ Fe_2O_3$, H_2O. Ces produits sont synthétiques et s'obtiennent en précipitant l'hydroxyde ferrique dans des conditions particulières. Ils n'ont pas été décrits dans les sols.

Par conséquent, dans l'étude des sols, seuls comptent les deux hydroxydes suivants :

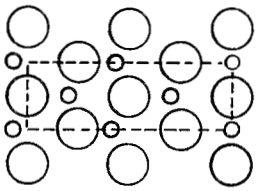
α Fe OOH	Goethite
γ Fe OOH	Lépidocrocite

STRUCTURE DES HYDROXYDES

Structure de la Goethite - Cette structure a reçu deux interprétations assez différentes : celle de GOLDZSTAUB et celle de EWING (22) et PAULING (52).

Dans les deux cas, le fer se trouve placé au centre d'un octaèdre, de manière à réaliser un assemblage hexagonal compact avec les O d'un côté, et les OH de l'autre.

a) Structure GOLDZSTAUB



La maille comprend

o	4 Fe	4 × 3 =	12^+
O	4 O	4 × 2 =	8^-
▨	4 OH	4 × 1 =	4^-
			0

Figure 11 - Structure de la goethite : disposition des atomes.

Les atomes de Fe, O et OH seraient disposés de manière à constituer des feuillets arrangés de la manière suivante :

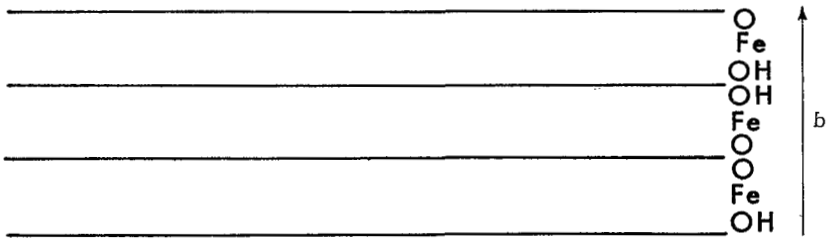


Figure 12 - Disposition des feuillets de goethite (Goldzstaub).

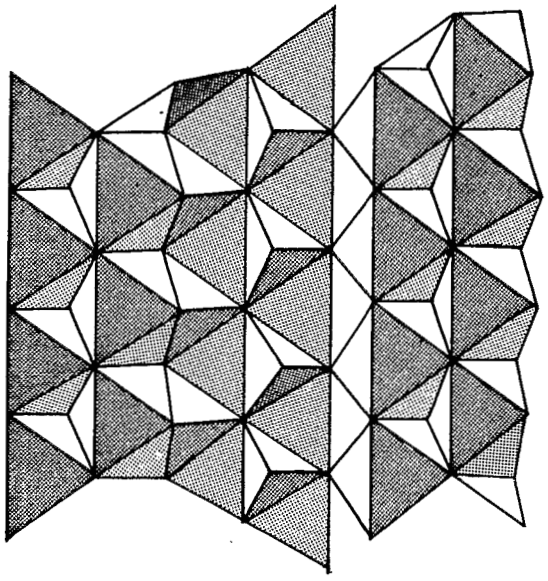


Figure 13 - Structure de la goethite, montrant la disposition des octaèdres dans le plan bc. (EWING - PAULING).

b) EWING et PAULING donnent pour ce minéral une structure assez différente.

A vrai dire, il s'agit de la structure du diaspore, mais les minéraux α Fe OOH et α Al OOH ont des structures identiques. Fe se trouve bien au centre d'octaèdres dont les sommets sont occupés par O ou OH.

Par contre, les octaèdres sont alignés en doubles chaines parallèles à c analogues à celles du rutile, et ces doubles chaines sont reliées entre elles de manière à ce que chaque anion soit commun à 3 octaèdres jointifs par leurs arètes.

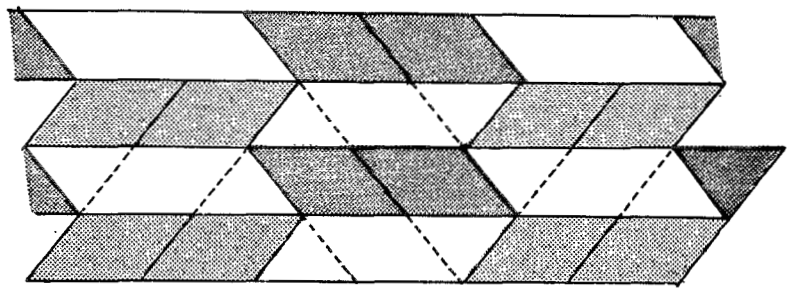


Figure 14 - Structure de la goethite (plan ab) ... Ponts hydrogène entre O et OH.

Structure de la Lépidocrocite - Cet hydroxyde, bien qu'ayant la même formule que le précédent, réalise une structure différente qui s'apparente à celle de la Böhmite (γ Al OOH).

La structure a été étudiée par GOLDZSTAUB (28), EWING (23), PAULING (53), MILLIGAN et MAC ATEE (48).

a) Structure par GOLDZSTAUB

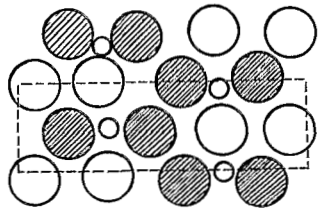


Figure 15 -

b) Structure EWING - PAULING - On distingue deux sortes d'oxygène dans les octaèdres toujours centrés sur Fe. Les uns O_I près du milieu de la couche, sont partagés par 4 octaèdres et correspondent à O^{--} ; les autres O_{II} sont situés sur les bords extérieurs des couches et correspondent à OH^-.

Les couches successives sont maintenues ensemble par des ponts hydrogène.

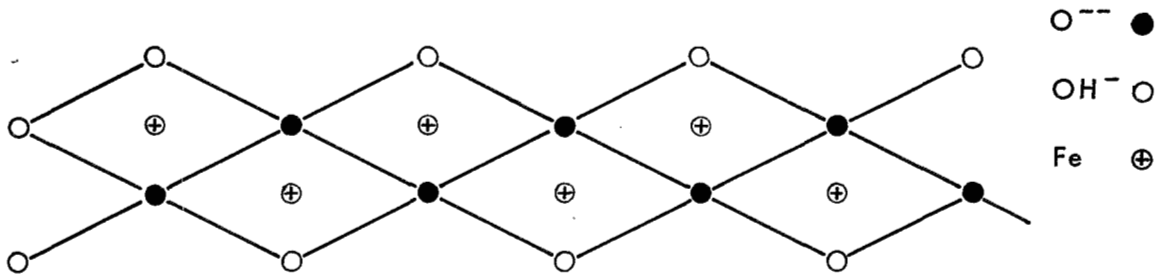


Figure 16 - Projection suivant ab d'une couche de lépidocrocite.

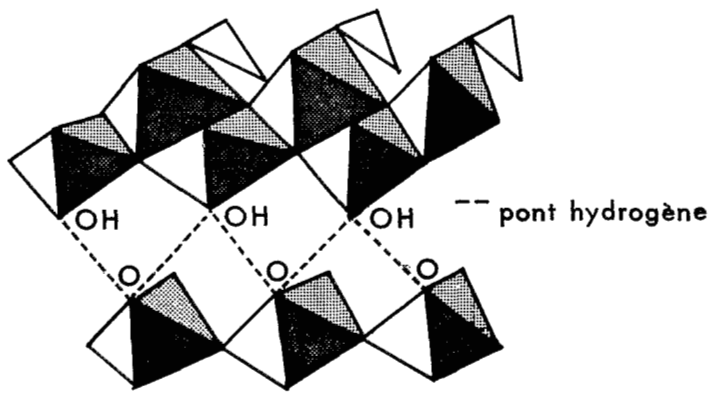


Figure 17 - Deux couches successives reliées par pont hydrogène.

On peut donc dire que, sans avoir la simplicité de la brucite ou de l'hydrargillite, les deux hydroxydes de fer ont une structure phylliteuse particulière :

- la goethite par juxtaposition régulière de doubles chaines de type rutile.
- la lépidocrocite avec un double feuillet d'octaèdres emboités.

3. - LES OXYDES

Les oxydes anhydres sont connus depuis la plus haute antiquité, du moins pour les plus communs d'entre eux (hématite, magnétite). D'autres sont connus depuis moins longtemps (maghémite , wustite). Les oxydes peuvent être divisés en deux groupes d'après la valence du fer.

Valence 3	Hématite	$\alpha\ Fe_2\ O_3$
	Maghémite	$\gamma\ Fe_2\ O_3$
Valences 2 & 3	Magnétite	$Fe_3\ O_4$
Valence 2	Wustite	$Fe\ O$

L'Hématite. La connaissance de l'hématite remonte au moins à THEOPHRASTE (DANA[*]). Cet oxyde a été désigné sous divers noms tels que rot eisenstein, specular iron, hématite rouge, sanguine, oligiste. Il s'agit dans tous les cas de $\alpha\ Fe_2O_3$. La martite est une forme octaédrique de l'hématite (qui est rhomboédrique). Elle provient de l'oxydation de la magnétite dont elle conserve la forme géométrique.

La Maghémite. L'existence de cet oxyde dont l'une des caractéristiques essentielles est d'être magnétique, paraît avoir été pressentie par VON KOBBELL en 1838 par chauffage de la lépidocrocite et par PLUCKNER en 1848, en chauffant $Fe(OH)_2$. Son existence au laboratoire n'a été connue qu'en 1859 avec ROBBINS (55) et 1862 avec MALAGUTI (45) qui ont vu qu'il s'agissait d'un oxyde différent de ceux qu'on connaissait déjà. En 1892, LEVERSIDGE (40) montre que la rouille possède des propriétés magnétiques qu'il attribue à un oxyde magnétique particulier.

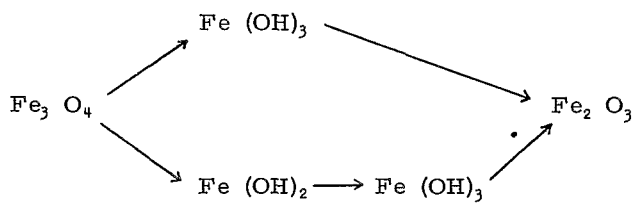
En 1925, SOSMAN et POSNJACK (60) décrivent un minéral ferromagnétique trouvé en Californie, mais ne lui donnent pas de nom. Ce minéral sera trouvé, en mélange avec l'ilménite dans la zone des norites d'Afrique du Sud, par WAGNER (65) en 1927 et réétudié par WALKER (66) en 1930, qui lui donne le nom de *"maghémite"*. Ce nouveau minéral avait la même formule que l'hématite, mais des propriétés magnétiques qui ont été étudiées par CHAUDRON et FORESTIER (15). En chauffant la maghémite, on lui fait perdre ses propriétés magnétiques, et il se produit un changement de structure ou "inversion". Ce changement s'opère à une température variant avec la vitesse de chauffe, les impuretés. MICHEL et CHAUDRON (47) ont montré que la maghémite obtenue à partir de la magnétite est instable. Elle perd ses propriétés magnétiques à partir de 300° et se transforme en hématite. Si on ajoute au produit des traces de ferrite de sodium, on le stabilise et il garde alors ses propriétés jusqu'à 800°.

La magnétite est un des principaux minéraux des mines de fer et à ce titre, comme l'hématite, elle est connue depuis fort longtemps. La structure a été élucidée par BRAGG et NISHIKAWA en 1915.

La magnétite n'est pas, à proprement parler, un minéral du sol, bien que sa présence soit logique dans certains sols hydromorphes. Toutefois, la transformation de magnétite en oxyde de Fe^{3+} est intéressante à connaître. L'oxydation de la magnétite a été étudiée tant au laboratoire que sur le terrain. WELO et BAUDISCH (68) constatent que l'oxydation discontinue donne de l'hématite, et s'opère en deux temps :

$$Fe_3O_4 \xrightarrow{220°} \gamma\ Fe_2O_3 \xrightarrow{550°} \alpha\ Fe_2O_3$$

M. BONIFAS[**] constate que l'oxydation de la magnétite sous le climat tropical humide peut conduire au stade maghémite. MASON (46) remarque que les conditions du milieu sont importantes et que, en solution neutre ou alcaline, l'oxydation est plus rapide qu'en solution acide. On passerait au cours de l'oxydation par une phase hydratée avant d'arriver à l'oxyde anhydre.



La Wustite - On attribue à cet oxyde la formule Fe O, mais ce produit renferme toujours plus d'oxygène et moins de fer que n'en comporte la formule.

(*) Cf. chapitre 2, p. 21.

(**) Cf. chapitre 2, p. 34.

Différentes études ont été consacrées à cet oxyde par SCHENK et DINGMAN (59) en 1927 , JETTE et FOOTE (36) en 1933. BRUN (9) en 1924 avait décrit un minéral "iozite" auquel il attribuait la formule Fe O. Cet "iozite" provenait de magmas volcaniques. Il est probable qu'il s'agissait de magnétite, bien qu'en présence d'hydrogène et oxyde de carbone qui figurent dans la phase vapeur d'un magma, il puisse exister du Fe O.

$$Fe_3\ O_4 + H_2 \longrightarrow 3\ Fe\ O + H_2\ O$$

$$Fe_3\ O_4 + CO \longrightarrow 3\ Fe\ O + CO_2$$

CHAUDRON et FORESTIER (24) ont montré qu'au-dessous de 570°, on avait l'équilibre

$$4\ Fe\ O \rightleftarrows Fe_3\ O_4 + Fe$$

STRUCTURE DES OXYDES

Structure de l'Hématite - Elle a été établie par PAULING et HENDRICKS (53) et est analogue à celle du corindon $\alpha\ Al_2\ O_3$. Chaque atome de Fe est entouré par 6 atomes d'O. L'octaèdre ainsi constitué n'est pas parfaitement régulier, trois oxygènes sont plus près de Fe que les trois autres . Chaque O est entouré par 4 atomes de Fe, dont deux sont plus proches que les deux autres.

Les octaèdres sont opposés par leurs faces et non par les bords ; 1/3 des positions octaédriques reste inoccupé de manière à assurer l'équilibre électrostatique. Dans deux octaèdres jointifs, le plan passant par 3 O est un plan de symétrie pour 2 Fe situés au sommet d'une bipyramide triangulaire. C'est là le début de l'individualisation de $Fe_2\ O_3$.

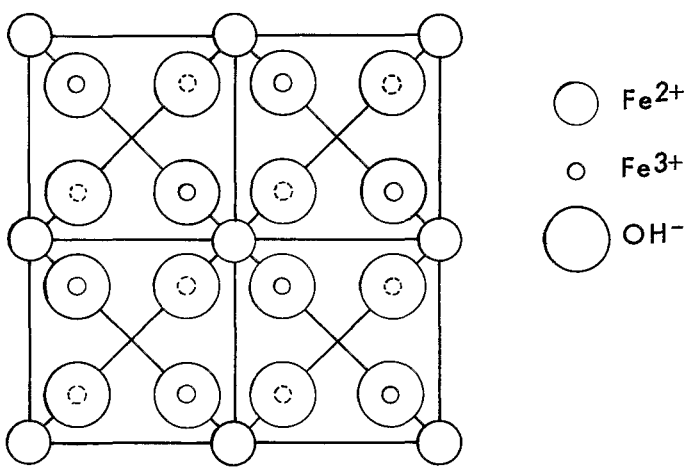


Figure 18 - Structure d'une spinelle (magnétite).

Structure de la Magnétite - La magnétite est une spinelle (de formule générale Fe, $Fe_2\ O_4$), sa structure est un cube à face centrée.

Les Fe^{3+} occupent des lacunes octaédriques (1 sur 2). Les Fe^{2+} occupent des lacunes tétraédriques (1 sur 8), et sont placés au centre et aux sommets du cube.

Structure de la Maghémite - On a d'abord supposé que la structure de la maghémite était très proche de celle de la magnétite. En effet, WELO et BAUDISCH (68) obtenaient $Fe_2\ O_3$ en oxydant $Fe_3\ O_4$. Fe^{2+} s'oxydait en Fe^{3+} et il fallait faire entrer dans le réseau des O supplémentaires.

HÄGG (33), THEWLIS (63), VERWEY (64) ont estimé qu'il est difficile de faire entrer des O dans une telle structure et ont pensé qu'au lieu de 24 Fe pour 32 O, il n'y aurait que 21 1/3 positions occupées par Fe et 2 2/3 vides, distribuées statistiquement.

DAVID et WELCH (19) ont refait des oxydations de magnétite pour obtenir γ Fe_2 O_3 et ont constaté que les spécimens de spinelle qui donnent de la maghémite renferment tous de l'eau (ceux qui n'en contiennent pas s'oxydent en hématite). La maghémite doit contenir elle aussi des OH dont on ne peut se défaire sous peine de détruire la structure.

Donc, la maghémite a une structure voisine de celle d'une spinelle, mais :

- toutes les positions Fe ne sont pas occupées.
- un certain nombre d'O sont remplacés par OH.

Structure de la Wustite. Ce minéral possède une structure cubique à face centrée analogue à celle du chlorure de sodium.

4. - PRODUITS MIXTES

Différents produits mixtes, appartenant aux hydroxydes comme aux oxydes sont connus. Ils ont été mis en évidence par FORESTIER et CHAUDRON (24) en 1925, CORRENS et ENGELHART (18) en 1941. Récemment, CAILLERE, HENIN, GATINEAU, POBEGUIN (12, 13, 14), NORRISH et TAYLOR (48) montrent que ces produits sont assez répandus.

FORESTIER et CHAUDRON avaient montré que lorsqu'on précipite simultanément les hydroxydes de fer et d'aluminium, on obtient une hématite alumineuse de formule $(Fe_{2-x}\ Al_x)\ O_3$. CAILLERE, HENIN et GATINEAU (14) ont répété ces expériences et, aux rayons X, ont contrôlé que les raies de l'hématite étaient seules visibles, tandis que celles du corindon n'apparaissaient que si l'alumine était précipitée à part puis était mélangée à l'hématite.

CAILLERE et POBEGUIN (13) étudiant des échantillons de bauxites de l'Hérault constatent que, les produits blancs sont purement alumineux et böhmitiques, tandis que les produits rouges contiennent des teneurs en fer importantes. Toutefois, l'examen de ces échantillons aux rayons X ne permet pas de mettre en évidence ni goethite ni lépidocrocite. CAILLERE et HENIN (12) ont précipité du fer et de l'alumine ensemble, et laissé vieillir les produits obtenus pour assurer leur cristallisation. Ils ont constaté que l'aluminium donnait de la böhmite, le fer un mélange d'hématite et de goethite. Une coprécipitation de Fe^{3+} et Al^{3+} ne donnait que de la böhmite seule. Le fer est donc inclus dans le réseau de la böhmite. NORRISH et TAYLOR (49) ont trouvé, de même, que les goethites extraites du sol renferment toujours un peu d'aluminium.

COMBES (17) étudiant des latérites de Nouvelle-Calédonie, arrive à la conclusion que le nickel qui accompagne toujours la goethite, remplace probablement une partie du fer dans le réseau de l'hydroxyde.

BERNAL, DASGUPTA et MAC KAY (4, 5) ont passé en revue les relations qui peuvent exister entre les différents oxydes et hydroxydes de fer. Ils signalent qu'elles peuvent résulter de topotaxie (transformation d'une forme cristalline dans une autre de manière à ce que l'on passe de l'une à l'autre par introduction ou expulsion de matière) ou bien de restructuration (premier cas, passage magnétite à maghémite ; deuxième cas, passage lépidocrocite à maghémite). Ces auteurs signalent, en plus des hydroxydes, l'existence de rouilles vertes obtenues par précipitation de sels ferreux en présence d'oxygène.

5. - LES PRODUITS AMORPHES

Les produits ferrugineux amorphes sont connus dans les minerais de fer ainsi que dans les sols. On connait deux types de produits : silicate de fer hydraté ou hissingérite; hydroxyde hydraté auquel on attribue la formule $Fe_2\ O_3$, n H_2O : stilpnosidérite.

Ces produits sont assez mal connus en raison de l'impossibilité de les obtenir à l'état pur et de les extraire des sols où ils sont en mélange avec d'autres produits. Ils sont identifiables cependant grâce à la combinaison de plusieurs techniques. Ces produits amorphes ont été signalés par de nombreux auteurs. Citons entre autres CAILLERE et HENIN(*), FIELDES(*) SCHWERTMANN(*).

(*) Cf. Chapitre 4, p. 60, 61, 62.

Pour l'étude des produits amorphes, on procèdera par la préparation de produits synthétiques faciles à obtenir au laboratoire. Cette étude a été effectuée, entre autres, par MAC KENZIE(*), GHEITH(*), SHURYGUINA(*), dans le but d'étudier le vieillissement des produits amorphes, et d'avoir par là même une idée de la manière dont apparaissaient les produits cristallisés. Les produits obtenus varient avec la façon de les préparer (pH, concentrations, température, nature des réactifs, etc.). Les méthodes d'étude sont essentiellement l'analyse thermique différentielle pour suivre la manière dont l'eau est fixée sur l'oxyde, la diffraction de rayons X pour suivre les progrès de la cristallisation.

SHURYGUINA résume les transformations dues au vieillissement par les étapes suivantes :

a) perte progressive de l'eau adsorbée,

b) passage d'une partie d'eau adsorbée à l'état d'eau de constitution,

c) acquisition progressive de l'état cristallin, variable suivant la façon dont le produit a été préparé.

MAC KENZIE a montré que si les courbes de DTA sont variables dans leur détail, elles présentent les caractéristiques communes suivantes :

1) un gros crochet endothermique entre 100° et 300° correspondant au départ de l'eau adsorbée.

2) Un pic exothermique aigu entre 300° et 400° correspondant à la transformation du matériau ferrugineux en hématite.

GHEITH a préparé deux gels différents. L'un, gel brun, s'obtient par action sur sel ferrique d'une solution ammoniacale chaude ; l'autre, gel jaune, résulte de l'oxydation par l'eau oxygénée d'un précipité d'hydroxyde ferreux.

Gel brun - L'analyse thermique différentielle de ce produit à l'état frais donne une grosse réaction endothermique entre 100 et 275°, puis une réaction exothermique à 310° (transformation en αFe_2O_3). Le vieillissement du produit se traduit par le déplacement de la réaction exothermique jusque vers 400° ; à l'air libre, la goethite apparaîtra et augmentera lentement.

Gel jaune - Les courbes d'analyse thermique différentielle donnent des renseignements analogues mais les crochets endo et exo-thermiques sont déplacés vers des valeurs plus faibles. La goethite apparaît au bout de 34 jours et après 4-5 ans elle subsiste seule.

IMPORTANCE DE CES RESULTATS EN PEDOLOGIE.

L'ensemble des auteurs précédemment cités sont d'accord sur les points suivants : la cristallisation des produits ferrugineux s'opère spontanément, dans un délai variable suivant le pH du milieu. Cette cristallisation s'opère plus vite à l'air libre et paraît favorisée par des conditions oxydantes. Par conséquent, on est en droit de penser que la présence de produits amorphes dans un sol est une preuve sinon de jeunesse, du moins d'évolution encore actuelle du matériau.

La présence de produits amorphes dans les minerais paraît s'accorder difficilement avec le vieillissement rapide des gels constatés par tous les auteurs. Cependant, il est probable, comme l'indiquent CAILLERE et HENIN (11), que la présence d'impuretés empêche l'obtention des produits cristallisés que l'on devrait normalement avoir.

Divers.

On connait divers minéraux ferrugineux.

Kacoxénite $Fe\,PO_4$, $Fe\,(OH)_3$ trouvée dans la scorie du convertisseur Bessemer (MANDL, GRAUER, NEUBERG)(**).

(*) Cf. Chapitre 4, p. 61, 62.

(**) Cf. Chap. 1, p. 18.

6. - RESUME ET CONCLUSIONS

Les produits ferrugineux d'intérêt pédologique sont cristallisés ou amorphes. Ils appartiennent aux silicates, hydroxydes et oxydes.

Parmi les silicates, les substances suivantes renferment des teneurs en fer variables. La nontronite est une montmorillonite dioctaédrique où les atomes de fer occupent des positions octaédriques. Les illites contiennent des proportions variables de fer, la structure est celle d'un mica ; le fer ferrique occupe avec l'alumine des positions octaédriques. Les variétés connues sont la céladonite, la glauconite, les illites ferrifères. Dans les vermiculites, il existe presque toujours du fer, la structure est celle d'un mica trioctaédrique où le fer ferreux et le magnésium occupent des positions octaédriques. Les chlorites dont la structure comprend un feuillet de mica trioctaédrique et un feuillet brucitique sont toujours ferreuses (griffithite, thuringite). Les pseudo-chlorites sont voisines des chlorites, mais la couche brucitique est discontinue et les octaèdres y sont centrés sur du fer et de l'aluminium.

Le nombre d'hydroxydes cristallisés, autrefois fort élevé, a été ramené à deux par suite de la mise en oeuvre de moyens modernes d'investigation : la goethite et la lépidocrocite. Les structures de ces deux minéraux sont assez différentes, bien que dans les deux cas, le fer soit au centre d'octaèdres. La goethite est constituée de doubles chaines situées dans des plans parallèles et reliés par des ponts d'hydrogène. La lépidocrocite est formée d'une double couche d'octaèdres emboités, séparés par des ponts d'hydrogène.

Les oxydes sont au nombre de 4. L'hématite $\alpha\ Fe_2\ O_3$, très anciennement connue, paramagnétique, constitue des plans formés d'octaèdres opposés par une face. La magnétite $Fe_3\ O_4$ est une spinelle et a la structure de cette famille de minéraux. La maghémite $\gamma\ Fe_2\ O_3$ dérive du minéral précédent par oxydation. La structure doit être assez voisine de celle de la magnétite, mais n'a pas été fixée définitivement. La Wustite Fe O est un minéral discuté qui doit pouvoir exister dans certains sols.

Les produits amorphes sont des silicates et hydroxydes. Ils ne peuvent être étudiée valablement que par synthèse. Leur vieillissement étant assez rapide, leur présence dans les sols doit correspondre à la jeunesse de ceux-ci ou à la présence d'impuretés.

BIBLIOGRAPHIE

(1) ALLEN (V.T.), SCHEID (V.E.), 1946 - Nontronite in the Columbia River Region. Amer. Miner, 31, 294-312.

(2) BARSHAD (I.), 1948 - Vermiculite and its relation to Biotite as revealed by base-exchange reactions, X ray analysis, differential thermal curves and water content. Amer. Miner. 33 , 655-678.

(3) BAUDISCH (O.) ALBRECHT (W.H.), 1932 - Gamma ferric oxide hydrate. J. Amer. chem. Soc. 54, 943-7.

(4) BERNAL (J.D.), DASGUPTA, (D.R.) MAC KAY (A.L.), 1957- Orientated transformation in iron oxides and hydroxides. Nature (London 180, 645-6.

(5) BERNAL (J.D.), DASGUPTA (D.R.), MAC KAY (A.L.), 1959 - The oxides and hydroxides of iron and their structural relationships. Clay Min. Bull. 4, 21, 15-30.

(6) BERTHIER (P.), 1827 - Nontronite, nouveau minéral. Ann. Chim. et Phys. 36, 22-27.

(7) BÖHM, 1925 - The glowing of the oxides of certain metals. Z. Anorgan. Chem. 149, 219-223.

(8) BRINDLEY (G.W.), ROBINSON (K.), 1951 - The chlorite minerals in "X ray Identification and Structure of the clay minerals". Ch. VI, p. 173-198.

(9) BRUN (A.), 1924 - Quelques recherches sur le volcanisme (neuvième partie, supplément). L'évolution des oxydes de fer. Archiv. Sci. Phys. Nat. (Genève) 5° pér. 6, 244-263.

(10) CAILLERE (S.), HENIN (S.), 1949 - Miner. Magaz. 28, 612-620.

(11) CAILLERE (S.), HENIN (S.), 1961 - Vue d'ensemble sur le problème de la synthèse des minéraux argileux phylliteux à basse température. Genèse et synthèse des argiles. CNRS, Paris, 31-44.

(12) CAILLERE (S.), HENIN (S.), 1961 - Préparation d'hydroxydes mixtes d'aluminium et de fer. C.R.A.S. 253, 4, 690-1.

(13) CAILLERE (S.), POBEGUIN (Th.), 1961 - Sur les minéraux ferrifères des bauxites. C.R.A.S. 253, 2, 288-290.

(14) CAILLERE (S.), HENIN (S.), GATINEAU (L.), 1960 - Préparation à basse température d'hématite alumineuse. C.R.A.S. 250, 22, 3677-3679.

(15) CHAUDRON (G.), FORESTIER (H.C.), 1926 - Caractères ferro-magnétiques du sesquioxyde de fer. C.R.A.S. 183, 787-789.

(16) COLLINS (J.H.), 1877 - Remarks on greenalite from Small-combe, and the chloropal group of minerals. Mineral. Mag. 1, 67-82.

(17) COMBES (P.J.), 1963 - A propos du nickel dans les latérites nickélifères de la Nouvelle-Calédonie. C.R. A.S. 256, 1, 211-212.

(18) CORRENS (C.W.), ENGELHARDT (W.), 1941 - Röntgenographische Untersuchungen über den Mineralgestand sedimentärer Eisenerze. Nach. Akad. Wiss. Göttingen Math. Phys. Classe.

(19) DAVID (I.), WELCH (A.E.), 1956 - The oxidation of magnetite and related spinels. Constitution of Fe_2O_3. Transac. Faraday Soc. 5, 2, 1642.

(20) DION (G.), 1944 - Iron oxide removal from clays. Soil Sc. 58, 411-424.

(21) EVANS (R.C.), 1954 - Chimie structurale et cristalline. Dunod. Paris, 330 p.

(22) EWING (F.J.), 1935 - The crystal structure of diaspore. J. Chem. Phys. 3, 203-207.

(23) EWING (F.J.), 1935 - The structure of lepidocrocite. J. Chem. Phys. 420-425.

(24) FORESTIER (M.), CHAUDRON (G.), 1924 - Etude de la décomposition du protoxyde de fer. C.R.A.S. 178, 2173-2176.

(25) GAUBERT (R.), 1925 - Sur l'identité de la limonite fibreuse et de la goethite. C.R.A.S. 501, p. 871.

(26) GAY (R.), 1958 - Cours de cristallographie, t. 1. Gauthier-Villars, Paris, 253 p.

(27) GLEMSER (O.), GWINNER (E.), 1939 - New modifications of ferric oxide. Z. Anorg. Chem. 240, 161-166.

(28) GOLDZSTAUB (S.), 1935 - Etude de quelques dérivés de l'oxyde ferrique. Détermination de leur structure. Bull. Soc. Miner. 58, 6-67.

(29) GRIM (R.E.), BRADLEY (W.E.), BRAY (R.H.), 1937 - The mica in argillaceous sediments. Ann. Mineral 22, 813-829.

(30) GRUNER (J.W.), 1931 - Stability relations of goethite and hematite. Econ. Géol. 26, 442-445.

(31) GRUNER (J.W.), 1934 - Vermiculite and hydrobiotite structures. Am. Mineral. 19, 557-575.

(32) GRUNER (J.W.), 1935 - The structural relationships of nontronite and montmorillonite. Am. Miner. 20, 475-483.

(33) HÄGG (G.), 1935 - Die Kristalstruktur des magnetischen ferric Oxyden Fe_2O_3. Z. Physik. Chem. B 29, 95-103.

(34) HENDRICKS (S.B.), JEFFERSON (M.E.), 1938 - Crystal structures of vermiculites and mixed vermiculites-chlorites. Amer. Miner. 23, 851-862.

(35) HENDRICKS (S.B.), ROSS (C.S.), 1941 - The chemical composition of glauconite and celadonite. Amer. Miner. 26, 683-708.

(36) JETTE (E.R.), FOOTE (F.A.), 1933 - A study of homogeneity of wustite solid solution. J. Chem. Phys. 1, 29-36.

(37) JUNG (J.), 1954 - Les illites du bassin oligocène de Salins (Cantal). Bull. Soc. Franc. Miner. Crist., 77, 1231-1249.

(38) KLAGES (M.G.), WHITE (J.L.), 1957 - A chlorite-like mineral in Indiana Soils. Proc. Amer. Soil Sci. Soc. 21, 1, 16-20.

(39) LARSEN (E.S.), STEIGER (G.), 1928 - Dehydration and optical studies of Alumogen, Nontronite and Griffithite. Amer. J. Sci. 5, 15, 1-19.

(40) LEVERSIDGE (A.), 1892 - On iron rust possessing magnetic properties. Australasian Assoc. Ac. Sci. 302-320.

(41) MAC EWAN (D.M.C.), 1948 - Chlorites and vermiculites in soil clays. Verre silicates ind. 13, 41-46.

(42) MAC EWAN (D.M.C.), STEPHEN (I.), 1949 - Clay Miner. Bull. 1, 157-162.

(43) MACKENZIE (R.), MELDAU (R.), ROBERTSON (R.H.S.), 1952 - Die Teilchenformen und Mineralogie einiger Nontronite. Ber. Deut. Keram. Gesell. 29, 7, 221-6.

(44) MAC MURCHY (R.C.), 1934 - Structure of chlorites. Z. Krist. 88, 420-432.

(45) MALAGUTI (F.), 1862 - Sur l'oxyde de fer attirable à l'aimant. C.R.A.S. 55, 350-2, Ann. Chim. Phys. 3, 69, 214-24, 1863.

(46) MASON (B.), 1943 - Mineralogical aspects of the system Fe O, $Fe_2 O_3$, Mn O, $Mn_2 O_3$. Geologiska Foreningans LXV, 97.

(47) MICHEL (A.), CHAUDRON (G.), 1935 - Etude du sesquioxyde de fer cubique stabilisé. C.R. Ac. Sc. 201, 1191-3.

(48) MILLIGAN (X.O.), MAC ATEE (J.L.), 1956 - Crystal structure of Al OOH and Sc OOH. J. Phys. Chem. 60, 273-277.

(49) NORRISH (K.) TAYLOR (R.M.), 1961 - The isomorphous replacement of Iron by Aluminium in soil goethites. J. Soil Sc. 12, 2, 294-306.

(50) ORCEL (J.), 1927 - La composition chimique des chlorites. Bull. Soc. Fr. Minéral 50, 70-454.

(51) PAULING (L.), 1930 - The structure of chlorites. Proceed Nat. Acad. Sci. U.S. 16, 578-582.

(52) PAULING (L.), 1960 - The nature of the chemical bond and the structures of molecules and crystals. Cornell University Pre. NY. 644 p.

(53) PAULING (L.), HENDRICKS (S.B.), 1925 - The crystal structure of hematite and corundum. Amer. J. Chem. Soc. 47, 781-790.

(54) POSNJACK (E.), MERWIN (H.E.), 1919 - Hydrated ferric oxides. Ann. J. Sci. 47, 311-348.

(55) ROBBINS (J.), 1859 - Magnetic peroxide of iron. Chem. News 1, 11-12.

(56) ROSS (C.S.), HENDRICKS (S.B.), 1945 - Minerals of the montmorillonite group. U.S. Geol. Survey. Prof. Paper 205 B. 23-79.

(57) ROSS (C.S.), KERR (P.F.), 1931 - The clay minerals and their identity. J. sedim. Petrol. 1, 55-65.

(58) SAWHNEY (B.L.), JACKSON (M.L.), 1958 - Soil montmorillonite formulas. Proceed. Soil Sci. Soc. Amer. 22, 2, 115-118.

(59) SCHENK (R.), DINGMAN (T.), 1927 - Gleichgewicht-untersuchungen über die Reduktion. Oxydations unkohlunge vorgänge heim Eisem III. Z. Anorg. Allg. Chem. 166, 113-154.

(60) SOSMAN (R.B.), POSNJACK (E.B.), 1925 - Ferromagnetic ferric oxide artificial and natural. J. Wash. Acad. Sci. 15, 329-342.

(61) STREMME (H.E.), 1951 - Quantitative untersuchungen uber Zersetzung und Bildung. Z. Pflanzernähr. Düng. Bödenkunde 53, 193-203.

(62) THELMITZ (R.), 1951 - Beitrag zur Kenntnis der Nontronits unter besonder Berücksichtrgung der Eisen sorption. Z. Pflanzernëns. Düng. 54, 249-272.

(63) THEWLIS (J.), 1931 - The structure of ferro-magnetic ferric oxides. Phil. Mag. 12, 1089-1106.

(64) VERWEY (E.W.), 1935 - The crystal structure of $\gamma Fe_2 O_3$ and $\gamma Al_2 O_3$. Z. Krist. 91, 65-69.

(65) WAGNER (P.A.), 1928 - The iron deposits of the Union of South Africa. Mem. Geol. Survey South Africa. 26, 18-29.

(66) WALKER (T.L.), 1930 - Lodestone from Bon Accord, Transwaal.Univ. Toronto Studies Geol. Series 29, 17-19.

(67) WEBB (T.H.), 1824 - Miscellanous localities of minerals. Amer. J. Sci. 7, 55-61.

(68) WELO (L.A.), BAUDISCH (O.), 1925 - Two stage transformation of magnetite into hematite. Phil. Mag. 50, 6, 399-408.

(69) WEISER (M.B.), MILLIGAN (W.O.), 1939 - Constitution of hydrous oxides. Rev. 25, 1-30.

CHAPITRE 4

MODES DE CARACTÉRISATION DES PRODUITS FERRUGINEUX DU SOL

Les produits, qui ont été passés en revue dans le chapitre précédent, peuvent exister dans la nature en concentrations importantes qui intéressent le mineur ou l'industriel. Dans le sol, ces produits n'existent souvent qu'en quantités assez faibles et en mélange avec d'autres substances dont les propriétés sont parfois voisines, ce qui en rend l'identification assez malaisée. On n'a que tout à fait exceptionnellement des minéraux aux formes et à la couleur bien caractéristiques; le plus souvent, la division est extrême, si bien que l'on a longtemps ignoré la nature cristalline de beaucoup de substances.

Dans les pages qui suivent sont passées en revue les principales techniques permettant l'identification des composés ferrugineux du sol. Un grand nombre de ces techniques sont passées en revue dans GRIM (16).

Chacune de ces méthodes a son champ d'application propre et est susceptible de rendre de signalés services. Toutefois, aucune d'entre elles n'est suffisante à elle seule et il est préférable, comme le conseille PORTEVIN (34) de conjuguer les méthodes d'analyse et de procéder, lorsque c'est possible, à des études synthétiques.

1. - QUELQUES CARACTERES PHYSIQUES ET CRISTALLINS

Nom	Formule	Système cristallin	Paramètres a b c	Couleur	Dureté	Densité	Pt isoel.(**)
Goethite	α Fe OOH	Orthorhombique	4,64 10,03 3,3 4,58 9,93 3,01(*)	Brun-jaune à Jaune-clair	5	3,8 à 4,4	3,2
Lépidocrocite	γ Fe OOH	id	3,87 12,4 3,06 3,87 12,51 3,06	Rouge vif pous. orangée	5	3,95	5,4
Hématite	α Fe_2 O_3	Rhomboédrique	5,03 13,73	Gris acier pous. rouge vif	5 à 6	4,9 à 5,3	2,2
Maghémite	γ Fe_2 O_3	Cubique	8,31 8,33(*)	Brun	5	4,75 4,90	
Magnétite	Fe_3 O_4	Cubique	8,36 8,39(*)	Brun à brun noir	5,5 - 6,0	5,20	
Wustite	Fe O	Cubique	4,30 à 4,27			6,0	

(*) D'après BERNAL, DASGUPTA, MACKAY (chap. 3, p. 48).

(**) Points isoélectriques par VAN SCHUYLENBORGH et SANGER (37).

2. - ANALYSE CHIMIQUE

Un nombre considérable de méthodes chimiques ont été mises en oeuvre pour extraire et doser le fer du sol. Ces méthodes seront passées en revue dans des chapitres ultérieurs(*). Toutefois, ces méthodes ne permettent de déterminer que de grandes catégories de constituants : fer dit libre, fer lié au réseau, fer total, etc.. Et encore, dans toutes ces divisions, seul le fer total est celui qu'on peut considérer comme le plus sur. En tout cas, l'analyse chimique, si elle donne des renseignements quantitatifs valables, ne donne que bien rarement de renseignements qualitatifs et dans une étude de pédogénèse, ceux-ci sont aussi précieux que ceux-là. L'analyse chimique ne distingue que difficilement entre elles les différentes espèces d'oxydes et hydroxydes, et il sera difficile de conclure à la présence de tel produit à la vue d'une seule analyse chimique.

Aussi fait-on appel à des techniques physiques variées dont on donnera quelques résultats pour les produits ferrugineux qui nous intéressent.

3. - ANALYSE THERMO-PONDERALE

Cette détermination a pour but d'évaluer la perte de poids, dûe au départ d'eau liée et d'eau de constitution, lorsqu'on chauffe un échantillon (DUVAL. 11). Cette opération peut s'effectuer de manière discontinue, sans appareillage très coûteux (BASTISSE, 1). Naturellement, seules quelques températures peuvent servir dans ce cas. On peut utiliser un appareil à chauffe continue (thermobalance Chevenard) et obtenir un enregistrement de la perte de poids en fonction de la température.

Les substances telles que silicates hydratés, carbonates, hydroxydes peuvent seules donner des renseignements par leurs pertes de poids qui se produisent à des températures constantes. Les oxydes anhydres ne sont pas intéressés par cette technique.

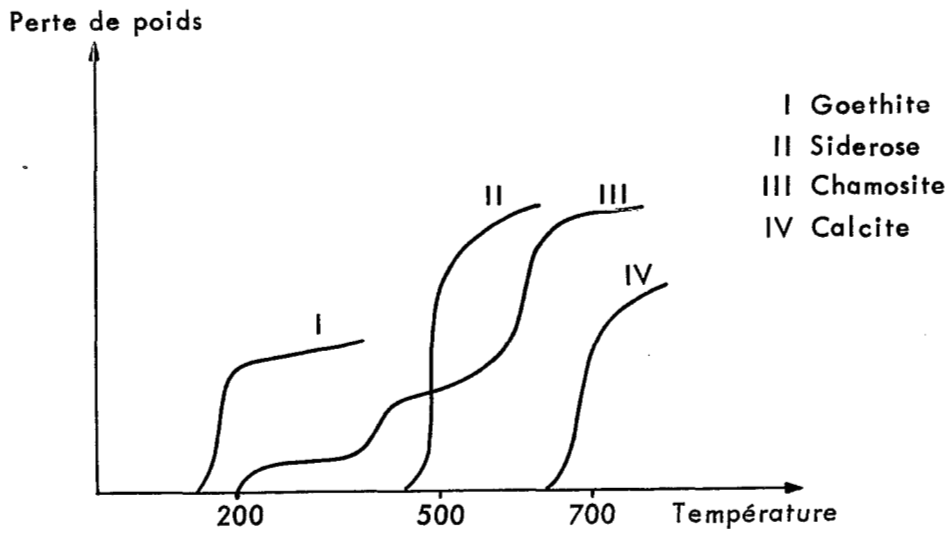


Fig. 18 - Quelques courbes de perte de poids.

(*) Cf. chapitres 12 et 13.

Les renseignements sur l'analyse thermo-pondérale dans la littérature sont relativement peu abondants en ce qui concerne les produits ferrugineux. Les courbes de la figure 18 sont fournies par CAILLERE et KRAUT(*) dans leur étude sur les minerais de fer de Lorraine. NUTTING (32) a publié également de nombreuses courbes d'analyse thermo-pondérale.

Les hydroxydes perdent leur eau de constitution entre 250° et 300°. Les courbes des silicates ferrugineux hydratés sont assez analogues à celles des silicates d'alumine.

4. - L'ANALYSE THERMIQUE DIFFERENTIELLE

Elle a été très largement appliquée aux argiles et la bibliographie qui leur est consacrée est considérable. On pourra consulter à cet effet plusieurs traités dont ceux de MAC KENZIE (26), de SMOTHERS et TCHANG (39).

C'est LE CHATELIER qui a été le premier à utiliser cette technique à l'étude et la caractérisation de produits argileux. L'appareillage a été perfectionné par la suite par ROBERTS-AUSTEN et par FENNER. Une installation d'analyse thermique différentielle peut être montée à peu de frais dans un laboratoire d'étude des sols.

Le principe des mesures est basé sur le fait que lorsque deux couples (en alliages spéciaux) sont portés à des températures différentes, il y a création entre ces deux couples d'une force électro-motrice. Dans un appareil de ATD, deux couples identiques, montés en opposition, sont chauffés simultanément dans un four. L'un des couples plonge dans un tube contenant une substance inerte, l'autre dans un tube contenant le produit à étudier. Lorsque se produit une absorption ou un dégagement de chaleur, les deux couples ne sont plus à la même température, et la différence de potentiel est enregistrée.

On note donc deux types de réaction. Les unes, endothermiques, se traduisant par une adsorption de chaleur au niveau du couple où se trouve la substance étudiée, ont lieu lors de départ d'eau d'adsorption ou de constitution, ou de gaz carbonique. Les autres, exothermiques, se traduisant par un dégagement de chaleur et concernent les réarrangements moléculaires.

Les produits ferrugineux (oxydes et hydroxydes surtout) ont fait l'objet de travaux importants par FAUST(*) GRUNER(**) NUTTING (32) KAUFMANN, DON DILLING (18) GHEITH (15) KULP et TRITES (23) MAC KENZIE et MELDAU (27, 28) CAILLERE et HENIN (8) CAILLERE et al (9) SHURYGINA (36).

Les principales caractéristiques des courbes d'ATD sont les suivantes :

Goethite.

Réaction endo-thermique de 385° à 405° : départ de l'eau de constitution. Le broyage abaisse le point de départ de la réaction à 340°. Lorsque l'hématite est présente, le point de départ est décalé vers les basses températures. Il n'y a aucune réaction après 600°.

Lépidocrocite.

Réaction endothermique : elle démarre entre 250° et 300°, elle est maximum vers 350°. Cette réaction correspond à la déshydratation de la lépidocrocite en maghémite. Réaction exothermique : elle correspond à la transformation de la maghémite en hématite. La température de cette "inversion" est variable et se produit autour de 550°.

(*) Cf. chap. 2, p. 34 et 35.

(**) Cf. chap. 3, p. 49.

Maghémite.

Réaction endothermique : néant.
Réaction exothermique : lors du passage de $\gamma Fe_2 O_3$ à $\alpha Fe_2 O_3$.

Hématite

Aucune réaction.

Produits amorphes. (MAC KENZIE-MELDAU, SHURYGINA, GHEITH).

Réaction endothermique : importante entre 150° et 250° (dûe à l'eau d'adsorption).
Réaction exothermique : entre 250° et 350° (dûe à l'apparition de l'état cristallin).

Toutefois, pour TAYLOR (40) et SCHWERTMANN (38), le crochet exothermique vers 320° peut être dû à l'oxydation de matières organiques ; aussi recommandent-ils la prudence dans l'interprétation de ce crochet exothermique.

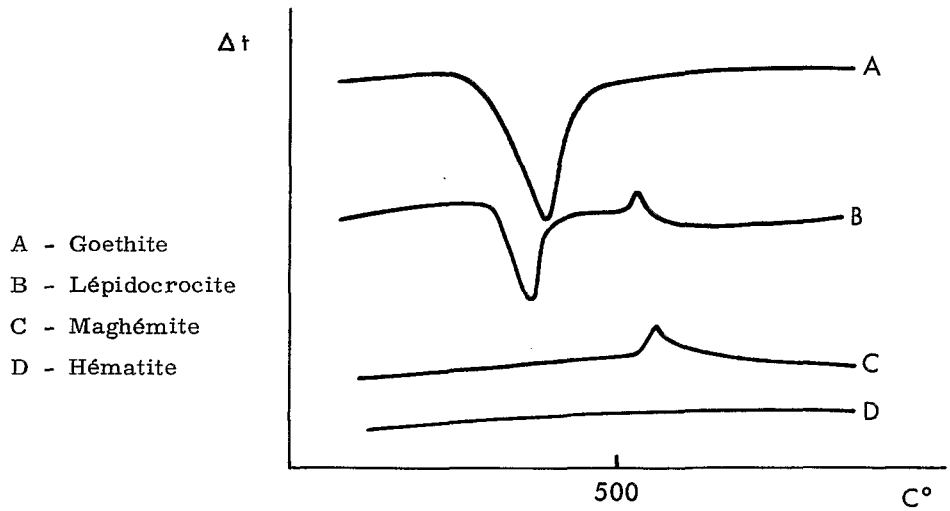


Fig. 19 - Quelques courbes d'analyse thermique différentielle : Hydroxydes et Oxydes.

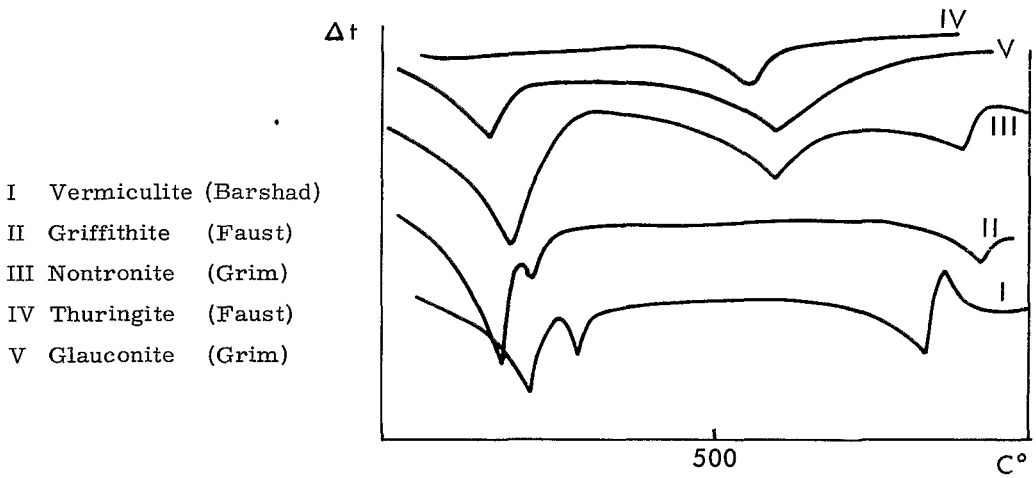


Fig. 20 - Silicates de fer hydratés.

5. - MESURE DE LA SUSCEPTIBILITE MAGNETIQUE

Cette mesure a été mise au point par le Professeur THELLIER, Directeur du Laboratoire de Géomagnétique du Parc Saint-Maur.

LEBORGNE (24), au cours de prospections magnétiques en Bretagne, constate des anomalies assez importantes. La susceptibilité des sols est toujours plus forte que celle des roches sous-jacentes, et la valeur la plus forte est toujours observée dans l'horizon humifère. HENIN et LEBORGNE (19, 20) séparent les diverses fractions du sol, et montrent que la susceptibilité magnétique est le plus souvent liée à l'argile. Après déférrification, elle diminue dans des proportions considérables. Les propriétés magnétiques sont dûes à γ Fe_2O_3 et non à la magnétite. C'est la matière organique qui, par ses propriétés réductrices, est à l'origine de la présence de cet oxyde.

OADES et TOWNSEND (33), décrivent une méthode simple pour déterminer la présence de minéraux ferro-magnétiques dans les sols et argiles.

SCHEFFER, WELTE et LUDWIG (35) donnent des valeurs de susceptibilités magnétiques.

	u. e. m. 10^{-6}
Goethite	28 - 42
Lépidocrocite	42
Hématite	22 - 40
Maghémite	22 000 - 50 000
Magnétite	50 000

6. - DIFFRACTION DES RAYONS X

La diffraction des rayons X par les minéraux des sols (silicates, hydroxydes, oxydes) a fait l'objet de nombreux travaux : BRINDLEY (5), GRIM (16), etc.. Le départ avait été donné par WC. BRAGG.

En ce qui concerne les silicates hydratés, les traités ne distinguent pas ceux qui renferment des teneurs en fer plus ou moins importantes des autres. Il y a lieu donc de se reporter aux grandes familles auxquelles les minéraux appartiennent. Les oxydes et hydroxydes fournissent les principales raies suivantes en Å. Les chiffres en crochets indiquent l'intensité de la raie (de 0 à 10).

Goethite	Lépidocrocite	Hématite	Maghémite	Wustite	Magnétite
	6,25 [10]				
4,96 [3]					4,85 [1]
4,15 [10]					
		3,67 [7]			
3,38 [1]	3,289 [9]				2,97 [3]
2,674 [6]					
			2,939 [7]		
		2,689 [10]			2,53 [10]
2,433 [7]	2,467 [8]	2,508 [8]	2,506 [10]	2,47 [7]	
		2,198 [7]		2,14 [10]	2,10 [2]
1,709 [6]	1,933 [7]		2,079 [6]		
		1,833 [7]			1,71 [1,5]
	1,729 [4]	1,688 [8]	1,600 [6]		1,61 [2,5]
		1,481 [7]		1,512 [9]	
			1,471 [7]		1,48 [3,5]
		1,448 [8]		0,958 [6]	1,28 [1]

7. - SPECTRES D'ABSORPTION DANS L'INFRA-ROUGE

Le principe, dont dépend l'absorption sélective de radiations dans l'infra-rouge, est basé sur le fait que les atomes des molécules sont en vibrations constantes à des fréquences analogues à celles de l'Infra-rouge. Ainsi, le rayonnement incident peut être partiellement ou totalement absorbé par intéraction avec les atomes. De plus, dans la zone de l'infra-rouge, il y a des absorptions correspondant aux rotations plus lentes des molécules ou aux vibrations des réseaux.

L'utilisation de cette absorption dans l'infra-rouge a trouve des débouchés considérables en chimie organique, et en particulier dans celle des pétroles. En comparaison, l'application de cette technique aux sols et à ses constituants, a été jusqu'à présent assez limitée. Les travaux ont débuté par ceux de DUVAL et LECOMTE (12), KELLER et PICKETT (21), BEUTELSPACHER (2), KERR (22), FIELDES et al (13), FRIPIAT, TOUSSAINT et TOUILLAUX (14).

De nombreuses raies, dont la spécificité devra d'ailleurs être contrôlée, ont été attribuées à tel ou tel composant. DE MUMBRUN et JACKSON (27) ont montré comment on pouvait modifier certains crochets d'un spectre. La zone de l'Infra-rouge à explorer le plus valablement se situe entre 2,5 et 25μ avec un intérêt tout particulier pour les zones de 2,5 à 3,5μ et 6 à 11μ. Les produits très fins dont la cristallinité est médiocre seront valablement étudiés par cette technique.

8. - MESURE DES SURFACES SPECIFIQUES

Diverses méthodes ont été mises en oeuvre pour mesurer la surface spécifique des minéraux argileux. Les unes mesurent uniquement la surface externe des cristallites et font appel à l'adsorption de gaz au voisinage de leur point de liquéfaction. Les autres mesurent à la fois la surface extérieure et la surface intérieure en assurant, lorsque c'est possible, une pénétration entre les feuillets des minéraux phylliteux.

Mesure de la surface extérieure.

Le principe de la méthode a été développé par BRUNAUER, EMMETT et TELLER (6), (d'où le nom de BET donné par abréviation), et appliqué aux sols par BRUNAUER, EMMETT et LOVE (7), par NELSON et HENDRICKS (31), etc.. Elle a été appliquée à l'étude de sols tropicaux par FRIPIAT et GASTUCHE(*).

L'équation de BET s'écrit :

$$V = \frac{V_m\, Cx\,(1 - (n+1)\,X^n + nX^{(n+1)})}{(1 - x)\,(1 + (C - 1)X - CX^{(n+1)})}$$

où V_m représente le volume de gaz nécessaire pour former une couche monomoléculaire sur le solide.

C est l'augmentation de la chaleur d'adsorption sur la chaleur de liquéfaction E_L.

$$E_n - E_L = n\,RT\,\mathrm{Ln}C$$

avec R constante des gaz parfaits

T température K

$X = \frac{p}{P_o}$

p pression du gaz

P_o pression de saturation du gaz à la température du solide.

n = nombre de couches de molécules de gaz adsorbé.

(*) Cf. Chapitre 8, p. 91 et 92.

Cette équation peut s'écrire :

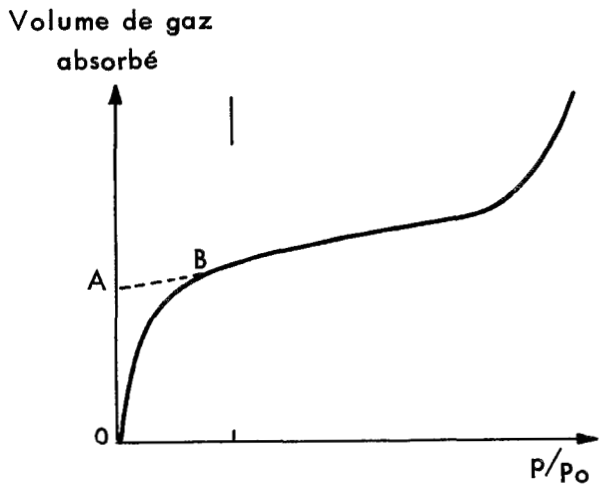
$$\frac{p}{V\,(p_o - p)} = \frac{1}{V_m\,C} + \frac{(c - 1)}{(V_m\,c)}\,\frac{p}{p_o}$$

Elle est de la forme y = b + m x

$$\text{où } b = \frac{1}{W_m\,C} \text{ et la pente } m = \frac{C - 1}{V_m\,C}$$

Si $\frac{p}{V}\,\frac{(1)}{(p_o - p)}$ est porté en ordonnées et $\frac{p}{p_o}$ en abcisse, les valeurs de V et C peuvent être obtenues.

La valeur de V_m obtenue de cette façon est valable si E_1 chaleur d'adsorption de la première couche est nettement plus grande que E_n.



La courbe obtenue en portant le volume de gaz adsorbé en fonction de la pression comporte deux parties distinctes. La première de O à B correspond au début de la saturation de la surface par le gaz. On admet qu'à partir de B une couche monomoléculaire est obtenue.

Fig. 21 - Courbe d'adsorption en fonction de la pression.

Une modification importante à la méthode BET est présentée par NELSEN et EGGERTSEN (30). Ils utilisent toujours l'adsorption de gaz à basse température, mais l'exécution des mesures est très différente. La quantité de gaz adsorbée est mesurée par un système d'écoulement continu, ce qui supprime les mesures de volume-pression nécessitant un appareillage de vide toujours fragile. On utilise des mélanges d'azote et d'hélium dont on mesure la conductivité. On enregistre les modifications apportées par l'adsorption et la désorption du gaz par le produit étudié. De la surface des crochets, on déduit l'azote adsorbé. FRIPIAT et CHAUSSIDON (communication personnelle de M. CHAUSSIDON) ont amélioré les mesures grâce à un pont de Wheatstone croisé qui évite de travailler avec un thermostat. La détermination de la courbe entière n'est pas nécessaire pour obtenir le point B. On détermine trois points de la partie droite de la courbe et on prolonge cette droite jusqu'à l'axe des y qui est atteint en A. On admet que la valeur de B est obtenue en majorant A de 15 %.

Méthode microcalorimétrique CALVET et PRAT (10).

L'adsorption d'une molécule d'un corps par un autre se traduit par la formation d'un film monomoléculaire continu à la surface de ce dernier. La fin de la formation de ce film est repérable sur les courbes enregistrées débits de chaleur - temps par une brusque diminution du débit de chaleur donnant lieu à une discontinuité très nette.

La surface spécifique de l'adsorbant est :

$$S = \frac{p}{M/N} \sigma$$

M poids moléculaire de l'adsorbé

N nombre d'Avogadro

σ Encombrement superficiel de l'adsorbé

p Poids du film monomoléculaire.

Les valeurs ainsi obtenues sont voisines à 5 % près de celles fournies par la méthode BET.

Mesure de la surface intérieure.

L'azote ne pénètre pas dans l'espace séparant les feuillets des argiles. Mais avec certaines argiles comme les montmorillonites, le glycol peut pénétrer et former des complexes définis.

HENDRICKS et DYAL (17) ont utilisé cette propriété pour mesurer la surface interne et par là, doser la montmorillonite dans un mélange. Les surfaces totales et externes se mesurent de la manière suivante :

Un échantillon est traité à la température ordinaire par le glycol qui se fixe entre les feuillets et à l'extérieur. Un autre échantillon est chauffé à 600°. Le réseau s'effondre et le glycol ne peut plus y pénétrer. La mesure ne donne alors que la surface externe. La surface interne s'obtient par différence. Cette méthode a été perfectionnée par BOWER et GSCHWEND (3) puis par BOWER et GOERTZEN (4).

Méthode a l'O-Phénanthroline de LAWRIE (25).

De même que les argiles à réseau expansible sont susceptibles de fixer des molécules de glycol, de même peuvent-elles fixer de l'o-phénanthroline. On met en contact un échantillon de sol ou d'argile avec une solution de o-phénanthroline et on dose l'excès non fixé par un sel ferreux. En estimant la surface d'une molécule organique à 60 $Å^2$ et en tenant compte qu'une molécule se dispose à plat sur la surface où a lieu l'adsorption, l'auteur calcule la surface spécifique des produits étudiés. La concordance est bonne avec la montmorillonite, l'illite et la kaolinite (par comparaison avec la fixation de glycol) ; par contre, elle est moins bonne avec l'halloysite et le silice-gel.

Résultats obtenus. NELSON & HENDRICKS (31), HENDRICKS et DYAL (17).

	Surface externe	Surface totale	en m^2/g.
- Kaolinite	15		
- Halloysite	43		
- Illite	97		
- Gibbsite	0,3		
- Diaspore	3,9		
- Montmorillonite	15,5	7-800	

La combinaison de ces méthodes : analyse thermique et cristallographique, adsorption dans l'infra-rouge, surfaces spécifiques, paraît de nature à rendre de grands services à l'étude des formes du fer et de ses liaisons avec les constituants du sol.

9. - RESUME ET CONCLUSIONS

Les moyens d'identifier les constituants ferrugineux du sol sont fort nombreux et les techniques relèvent bien plus de la physique que de la chimie. Il est recommandé de grouper plusieurs techniques.

L'analyse chimique donne des résultats globaux ou partiels (Cf. Chapitres 12 et 13), mais n'est que bien rarement en mesure de renseigner seule sur la nature des constituants et de donner leur identification précise.

L'analyse thermique peut être soit pondérale soit différentielle. L'analyse thermo-pondérale est basée sur les pertes de poids subies par un échantillon au cours du chauffage. Ces pertes sont dûes au départ de l'eau adsorbée ou "de constitution", ou de gaz carbonique. Elle est souvent en mesure de donner des renseignements quantitatifs sur les hydroxydes, mais rien sur les oxydes. L'analyse thermique différentielle (ou ATD) enregistre des phénomènes dûs aux dégagements et absorptions de chaleur dans un échantillon. Ces phénomènes sont dûs aux départs d'eau ou aux remaniements des réseaux cristallins. Ces techniques permettent une bonne identification des hydroxydes dans un mélange avec des argiles, mais ne permettent pas de distinguer convenablement, dans la plupart des cas, les hydroxydes de fer et d'alumine.

La mesure de la susceptibilité magnétique est encore la meilleure façon de mettre en évidence la maghémite ou oxyde magnétique.

La diffraction des rayons X est un moyen sûr d'identifier les produits cristallisés. Les oxydes anhydres sont mis en évidence de cette façon (maghémite, hématite). Par contre, les produits mal cristallisés ou amorphes sont peu justiciables ou pas du tout de cette technique.

L'absorption dans l'infra-rouge est alors susceptible de rendre de signalés services, car elle permet d'identifier des groupes déterminés d'atomes indépendamment de leur arrangement géométrique. Cette technique doit donc convenir particulièrement à des produits amorphes et aider puissamment à débrouiller la constitution des molécules complexes. Nous verrons, au chapitre 8, que le fer entre dans des complexes fer-humus, fer-argile, et sans doute aussi fer-argile-humus. Cette technique doit pouvoir aider à déterminer comment le fer est relié aux autres constituants.

La mesure de la surface spécifique peut être obtenue par adsorption d'azote à basse température, par fixation d'o-phénanthroline, ou par mesure de débit de chaleur à l'aide d'un microcalorimètre. Cette mesure est susceptible de donner des renseignements précieux sur les possibilités de réaction du produit étudié. Au chapitre 8, on verra le rôle de cette surface pour comprendre la fixation des oxydes de fer sur les argiles.

BIBLIOGRAPHIE

(1) BASTISSE (E.M.), 1947 - Contribution à la détermination du type minéralogique des argiles des sédiments. Ann. Agron, 3, 398-454.

(2) BEUTELSPACHER (H.), 1956 - Infra-Rot Untersuchungen en Bödenkolloiden. CR 6° Congrès intern. Sci. Soil. B, 329-336.

(3) BOWER (C.A.), GSCHWEND (F.B.), 1952 - Ethylene-glycol retention by soils as a measure of surface area and interlayer swelling. Proc. Soil Sci. Soc. Amer. 342-345.

(4) BOWER (C.A.), GOERTZEN (J.O.), 1959 - Surface areas of soils and clays by an equilibrium ethylene glycol method. Soil Sci. 87, 289-292.

(5) BRINDLEY (G.W.), 1951 - X Ray identification of crystal structures of clay minerals. 355 p. London. Chapitre X : Oxides and hydroxides of iron and aluminum par H.P. Rooksby.

(6) BRUNAUER (S.), EMMETT (Ph.), TELLER (E.), 1938 - Adsorption of gazes in multimolecular layers. J. Amer. Chem. Soc. 60, 309-319.

(7) BRUNAUER (S.), EMMETT (Ph.), LOVE (K.), 1938 - The measurement of surface area of soils and soil colloïds by use of low temperature Van der Waals adsorption isotherm. Soil Sci. 45, 57-65.

(8) CAILLERE (S.), HENIN (S.), 1947 - Application de l'analyse thermique différentielle à l'étude des argiles des sols. Ann. Agron. 17, 23-72.

(9) CAILLERE (S.), HENIN (S.), ESQUEVIN (F.), 1953 - Synthèse à basse température de phyllites ferrifères. C.R.A.S. 237, 1724-6.

(10) CALVET (E.), PRAT (H.), 1956 - Microcalorimétrie. Applications physico-chimiques et biologiques. Masson, Paris. 395 p.

(11) DUVAL (Cl.), 1953 - Inorganic thermogravimetric analysis. Elsevier N.Y.

(12) DUVAL (C.), LECOMTE (J.), 1941 - Spectres d'adsorption dans l'infra-rouge d'hydroxydes métalliques. Bull. Soc. Chim. 8, 713-724.

(13) FIELDES (M.) et al., 1956 - Clay minerals of New Zealand Soils. New Zealand J. Sci. Tech. 38, 31-43.

(14) FRIPIAT (J.), TOUSSAINT (R.), TOUILLAUX (R.), 1960 - Etude en spectroscopie infra-rouge des minéraux argileux. C.R. 7. Cong. Intern. Sc. Sol. V, 460-467.

(15) GHEITH (M.A), 1952 - Differential thermal curves of iron oxides. Amer. J. Sci. 39, 890-900.

(16) GRIM (R.E.), 1953 - Clay mineralogy. Mc Graw Hill, London-New York. 384 p.

(17) HENDRICKS (S.B.), DYAL (R.S.), 1950 - Total surface area in polar liquids as a characteristic index. Soil Sci. 69, 421-432.

(18) KAUFMANN (A.J.), DON DILLING (E.), 1950 - Differential thermal curves of certain hydrous and anhydrous minerals. Econ. Geol. 3, 445, 222.

(19) HENIN (S.), LEBORGNE (E.), 1953 - Causes des propriétés magnétiques de certains sols. C.R.A.S. 236, 736-8.

(20) HENIN (S.), LEBORGNE (E.), 1954 - Sur les propriétés magnétiques des sols et leur interprétation pédologique. 5° Cong. Intern. Sci. Sol 2, 13.

(21) KELLER (W.D.), PICKETT (E.E.), 1949 - The absorption of infra-red radiation by clay minerals. Amer. J. Sci. 248, 264-273.

(22) KERR (P.F.), 1951 - Preliminary reports. Reference clay minerals. Research project 49 Am. Petr. Inst. Columbia Univ. NY.

(23) KULP (J.L.), TRITES (A.F.), 1951 - DTA curves of natural hydrous ferric oxides. Amer. Miner. 36, 23-44.

(24) LE BORGNE (E.), 1952 - Sur la susceptibilité magnétique du sol. C.R.A.S. 235, 1042-3.

(25) LAWRIE (D.C.), 1961 - A rapid method for determination of approximate surface areas of clays. Soil Sci. 92, 188-191.

(26) MAC KENZIE (R.), 1957 - The differential thermal investigation of clays. Mineralogical society, London 456 p.

(27) MAC KENZIE (R.C.), 1949 - Nature of free iron oxides in soil clays. Nature, (London), 164, 244.

(28) MAC KENZIE (R.C.), MELDAU (R.), 1959 - The ageing of sesquioxides. I. Iron oxide gels. Miner. Mag. 32, 245, 153-165.

(29) DE MUMBRUN (L.E). JACKSON (M.L.), 1956 - Infra-red absorption evidence on exchange reaction mechanism of copper and zinc with layer silicates and peat, Proc. Soil Sci. Soc. Amer. 20, 3, 334-7.

(30) NELSEN (F.M.), EGGERTSEN (F.T.), 1958 - Determination of surface area. Adsorption measurements by a continuous flow method. Chem. Ind. 30, 8, 138-790.

(31) NELSON (R.A.) HENDRICKS (S.B.), 1943 - Specific surfaces of some clay minerals, soils and soil colloïds. Soil Sci. 56, 285.

(32) NUTTING (P.G.), 1943 - Standard dehydration curves. US Geol. Prof. Paper 197-217.

(33) OADES (J.M.), TOWNSEND (W.N.), 1963 - The detection of ferromagnetic minerals in soils and clays. J. Soil. Sci. 14, 2, 179-187.

(34) PORTEVIN (A.), 1952 - Etudes entreprises sur l'analyse physico-chimique des minerais de fer. Bull. Soc. fr. minér. 75, 46-56.

(35) SCHEFFER (F.), WELTE (E.), LUDWIG (F.), 1957 - Zur Frage der Eisen Oxidhydrate in Boden, Chem. d. Erde 19, 51-64.

(36) SHURYGINA (E.A.), 1958 -"Recherches sur le vieillissement des gels d'hydroxydes de Fe et Al par la méthode thermique". Trudy Pochv. Inst. Dokuch. 53, 104-112.

(37) SCHUYLENBORGH (Van J.), SANGER (A.M.) 1949 - The electro cinetic behavior of iron and aluminium oxides and hydroxides. Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, 68, 999-1010.

(38) SCHWERTMANN (U.), 1959 -"Oxydes de fer de sédiments et sols". Neues J.b. Miner. Abh. 93, 67-86.

(39) SMOTHERS (W.J.), YAO TCHANG,- Differential thermal analysis. Theory and practice. Chemical Publ. Co. New-York.

(40) TAYLOR (R.M.), 1959 - Amorphous iron oxides in soils. J. Soil Sci. 10, 2, 309-315.

CHAPITRE 5

LE FER DANS LES SOLS

La présence de fer dans le sol est une donnée de la pédologie, acquise depuis longtemps. LAWTON (18) estime que ce métal est un des constituants essentiels du sol. Différents auteurs comme DHOORE(*) (12) OADES (23) ROBICHET (26) FRIPIAT (14) MAIGNIEN(*) lui ont consacré des études importantes.

Dans un premier paragraphe, on passera en revue les grandes catégories de sols avec les teneurs en fer de quelques horizons. Il sera indiqué, chaque fois que cela sera possible, les teneurs en fer en précisant la manière dont les résultats ont été obtenus. Dans un deuxième paragraphe, on examinera quels sont les constituants que l'on trouve dans les différents sols.

1. - TENEURS EN FER DE QUELQUES CATEGORIES DE SOLS

Dans un article récent, VOLOBUEV (37) indiquait que les teneurs en éléments minéraux du sol sont en relation beaucoup plus étroite avec les conditions climatiques qu'avec les roches-mères. Ceci est vrai à l'échelle de la grande zone climatique. Par exemple, si on compare les valeurs fournies par les sols de la région tempérée à ceux de la zone tropicale humide, on constate des différences considérables. Effectivement, LAWTON (18) évalue que les teneurs en Fe_2O_3 des sols des U.S.A. sont compris entre 2 et 6 %. Dans la zone intertropicale, on obtient des valeurs bien supérieures, en général. Les teneurs de 10 à 25 % ne sont pas rares et l'on atteint parfois 50 % (Porto-Rico, Cuba). On pourrait être tenté de dire que les sols de la zone intertropicale ont, parmi leurs caractéristiques essentielles, des teneurs en fer très élevées. Toutefois, il faut être très prudent dans une généralisation de ce genre. En effet, à l'intérieur d'une catégorie de sols, dans un domaine climatique restreint, les valeurs obtenues peuvent être très différentes suivant la roche dont dérive le sol. C'est ainsi, par exemple, qu'à Madagascar, si on compare les teneurs en fer total de sols ferrallitiques dérivés de roches diverses, on obtient les résultats suivants :

Roche-mère	Gneiss	Calcaire	Basalte
Fe_2O_3 %	4 à 12	18	18 à 26

De même, si on compare les teneurs en fer de sols variés de cette ile dite rouge, les valeurs varient de 2 à 4 % dans les sables roux du Sud à 30 % sur certains sols des hauts-plateaux.

1.1 - Sols des régions tempérées.

Différents auteurs ont publié des résultats d'analyses de sols, en indiquant le grand groupe auquel ils appartenaient. VAN SCHUYLENBORGH (29), SIMONSON, PRILL et RIECKEN (33), NYUN et MAC CALEB (22) ENGLAND et PERKINS (13) RICH et OBENSHAIN (26) SWENSON et RIECKEN (36).

(*) Chapitre 9,p. 101.

a) Fer total %

	A_1	A_2	B
Sols bruns lessivés		2,2 - 2,9	3,2 - 4,0
Sols bruns acides	0,9 à 1,7		0,8 - 1,7
Brunizems	1 à 3		1 à 4

b) Fer libre (méthode de DEB, AGUILERA-JACKSON(*) %

	A_1	A_2	B
Sols bruns lessivés	0,7	0,7 - 1,2	0,1 - 1,6
Sols bruns acides	0,4 - 0,6		0,5 - 0,7
Brunizems	1,1		1,2
Sols hydromorphes	0,5		0,7
Red-Yellow Podzolic	0,4 - 1,1	0,6 - 1,4	3,2 - 5,4

COLWELL (11) étudiant des Krasnozems dans le Nord du New South Wales, donne les teneurs suivantes extraction à l'hydrosulfite de sodium (méth. Mac Kenzie).

$Fe_2 O_3$ %

Total	Libre
18,2	14,2
20,7	14,9
27,4	21,4
25,7	22,2
23,7	20,0

Les conditions de mauvais drainage (anaerobiose) facilitent la mise en solution du sol et son enlèvement des profils et sa solubilisation sous forme de fer ferreux. RICH et OBENSHAIN (26) indiquent que trois sols dérivés de la même roche-mère ont des teneurs en fer libre très différentes suivant la qualité du drainage.

Drainage	bon	médiocre	mauvais
$Fe_2 O_3$ %	0,86	0,4	0,04

D'autres auteurs ont montré que dans le développement du profil du sol, le rôle du fer était important. LAMBERTS et LIVENS (17) ont montré qu'il y avait une relation étroite entre les teneurs en fer libre et le degré d'évolution du sol. GEREI et REINHOLD (15) SCHLICHTING et BLUME (28) CLARIDGE(**) font également une parallèle entre l'évolution du sol et la mise en liberté du fer dans le sol.

Il semble donc que sous un climat tempéré, la mise en liberté et l'accumulation de $Fe_2 O_3$ se présentent de façon très modérée. Mais il convient de signaler les sols bruns ferritiques de STORRIER et MUIR (35) dont les teneurs en fer total (50 %) sont exceptionnelles (en fait, il s'agit d'un sol développé à partir d'un véritable minerai de fer.

(*) Cf. Chapitre 12, p. 131.

(**) Cf. Chapitre 12, p. 133.

1.2 - **Sols des régions tropicales.**

Les sols des pays tropicaux présentent des teneurs beaucoup plus élevées que celles notées pour les pays tempérés.

Les "Red-Yellow" podzolic" du Sud-Est des U.S.A. paraissent faire la transition entre les sols de régions tempérées et ceux de régions tropicales. NYUN et MAC CALEB (22) fournissent des données sur les "reddish-brown lateritic soils" du Nord-Ouest de la Caroline du Nord. Les teneurs en fer atteignent des valeurs de 12 à 16 %.

BALLINGER (2) signale en Nouvelle-Zélande des "ironstone", sols qui sont certainement des sols ferrallitiques. BASU et CHAUDHURI (3) indiquent quelques teneurs en fer ferreux des sols des Indes.

Voici quelques valeurs des teneurs en fer obtenues en différents points de la zone intertropicale.

Sols ferrallitiques

Sol et Localisation		Fe_2O_3 %	Auteur	
Preston	Cuba	55 à 67	LAWTON	18
Sabie	Afrique du Sud	21	VAN DER MERWE	(**)
Argiles rouges	Madagascar	20 à 26	SEGALEN	(*)
Low humic Latosols	Hawaii	17 à 24	SHERMAN	(**)
Divers	Guinée	4 à 22	MAIGNIEN	(**)
Divers	Côte d'Ivoire	4 à 20	LENEUF	15

Ces quelques chiffres suffisent à indiquer que s'il y a de fortes différences entre les pays tempérés et les pays de la zone intertropicale, à l'intérieur de cette dernière, il y a également un éventail de valeurs très largement ouvert.

2. - LES DIFFERENTS PRODUITS FERRUGINEUX ET LA CATEGORIE DE SOLS.

Il apparaît dès maintenant que l'examen des teneurs en oxyde de fer du sol n'apporte que des renseignements d'une portée limitée.

Toutefois, deux exceptions notables sont à signaler :

- les sols lessivés et podzoliques où ont lieu des migrations de fer et où la comparaison des teneurs des différents horizons a une importance certaine.

- les sols hydromorphes où la mobilité du fer présente un caractère accusé.

Plus intéressant, semble-t-il, pour l'évolution du sol, est la connaissance de la nature des produits ferrugineux.

(*) Cf. Chapitre 2, p. 36.

(**) Cf. Chapitre 9, p. 110 et 111.

2.1 - Hydroxydes et oxydes.

Les produits cristallisés ont été recherchés par de nombreux auteurs, et des précisions ont été apportées par BONIFAS et LEGOUX (5), CAILLERE et HENIN (8, 9), HENIN et LEBORGNE(*) MAIGNIEN(***) OSMOND et STEPHEN (23) SCHWERTMANN et HEINEMANN (31) SEGALEN(**), SHERMAN(***) TAYLOR(*) LENEUF (19).

Il résulte de l'examen de la littérature, que la *goethite* est, de loin, le produit le plus fréquemment observé. Cet hydroxyde est identifié dans les alios des podzols, dans les sols rouges méditerranéens, dans les sols ferrugineux tropicaux, les sols ferrallitiques, les cuirasses pisolithiques, vacuolaires, etc. etc.. Il semble que l'humidité et l'aération soient les conditions suffisantes pour le développement de ce minéral. Par exemple, SIMONETT et BAULEKE (32), étudiant des sols dérivés de basalte dans le Nord du Queensland sous des pluviométries variant de 900 mm à 3 600 mm trouvent, à côté de teneurs importantes en kaolinite, des teneurs en goethite, ainsi qu'en hématite et magnétite.

La *lépidocrocite* est un minéral peu fréquent ; sa présence en mélange avec les autres produits du sol est peu aisée à mettre en évidence. Cet hydroxyde est présent dans certains sols hydromorphes. BROWN (6) estime que dans les sols à gley du Nord et Nord-Ouest de l'Angleterre, les taches oranges sont dues à de la lépidocrocite. Dans les déterminations analytiques, il est possible de confondre ce produit avec de l'oxalate de calcium à trois molécules d'eau et la böhmite. Il indique une méthode pour les différencier.

L'*hématite* est considérée par certains auteurs, comme SCHWERTMANN (30), comme un produit typiquement tropical. En fait, il parait habituel dans les sols formés dans les conditions de climat tropical à deux saisons bien tranchées. Cet oxyde est un constituant fréquent des sols ferrallitiques rouges de Madagascar, mais ne s'observe qu'aux sommets des profils. RAYMOND (25) étudiant la couleur de sols du Sud-Est des U.S.A, constate qu'elle est due soit à de l'hématite seule, soit à un mélange d'hématite et de goethite. ALEXANDER, HENDRICKS et NELSON (1) étudiant quelques sols de l'Est des U.S.A. trouvent, dans les "Red-Podzolic" de Georgie et Alabama, des hydroxydes et oxydes de fer, tandis que les sols très rouges ne renferment que de l'hématite. Les "Gray-brown podzolic" ne renferment que des hydroxydes.

La *maghémite* est, comme la lépidocrocite, un produit des sols hydromorphes. SCHWERTMANN et HEINEMANN (31), HENIN et LEBORGNE(*) ont montré qu'il était à mettre en relation avec la matière organique (en tant que réducteur). C'est également ce qu'a constaté VAN DER MAREL (20), BONIFAS et LEGOUX (5) ont identifié cet oxyde dans les produits d'altération latéritique de la dunite en Guinée où cet oxyde dérive de la magnétite abondante de la roche-mère.

Les *produits amorphes* sont signalés par de nombreux auteurs, SCHWERTMANN (30), TAYLOR(*) ont trouvé ces produits dans les sols, mais pensent qu'ils ne sont pas identiques aux produits synthétiques de MAC KENZIE(*). Le crochet endothermique signalé par cet auteur disparait sous atmosphère d'azote, et doit donc être attribué à la matière organique. Quoiqu'il en soit, ces produits, qui doivent pouvoir être identifiés de façon plus certaine par utilisation de l'infra-rouge, ont été reconnus dans différents sols de la zone intertropicale.

2.2 - Silicates ferrugineux.

Les silicates ferrugineux sont des produits normaux de certains sols. Mais la plupart du temps, les auteurs signalent la présence d'un type de réseau sans préciser l'importance des substitutions par le fer. VAN DER SPEK (34) cite nontronite, illite, glauconite, comme des produits ordinaires à côté d'hydroxydes amorphes et cristallins.

On doit considérer que vermiculites, chlorites, montmorillonites, illites, présentent presque toujours du fer dans le réseau. Lorsque le remplacement est très important, dans le cas de la beidellite, on aboutit à la nontronite.

(*) Cf. Chapitre 4, p. 54 et 56.

(**) Cf. Chapitre 2, p. 36.

(***) Cf. Chapitre 9, p. 110.

Dans les pays tempérés, la présence des argiles précitées dans les sols est tout à fait banale, associée à des teneurs assez faibles.

Dans la zone intertropicale, il n'en est pas de même. Dans la zone des sols ferrallitiques , la présence de minéraux 2 : I est peu courante, et c'est au contraire la kaolinite I : I qui abonde. Dans la zone des sols ferrugineux tropicaux, les mélanges sont fréquents, mais le plus souvent la kaolinite domine. Lorsque le drainage devient déficient, la montmorillonite, avec ou sans nontronite, devient un minéral banal. NYE (21) montre que dans la zone blanche des sols ferrallitiques, il y a toujours du fer ferreux impliqué dans de la vermiculite ; dans la zone tachetée, un peu de fer est libéré par oxydation.

Dans les sols hydromorphes, les sulfures, la vivianite, peuvent être abondants. CLARK, GOBIN, SPROUT (10) signalent des jarosites à l'embouchure de la rivière Fraser (Canada Occidental). BROWN (7) étudiant des sols hydromorphes en Angleterre, trouve de la goethite et de la lépidocrocite dans les taches brunes ou oranges. La lépidocrocite est associée aux cas d'oxydation lente. IWASA et KAMOSHITA (16) analysent les taches rouille des sols hydromorphes, et trouvent qu'elles comprennent surtout de la goethite, un peu de lépidocrocite, et des teneurs variables d'hydroxydes amorphes. BLUMEL (4) a montré que les précipitations d'hydroxydes dans les gleys et pseudo-gleys étaient assez différentes. Dans le premier cas, elles sont la forme de paillettes, dans le second, celle de concrétions.

2.3 - Les produits ferrugineux liés à la matière organique et à l'argile.

Enfin, des quantités de fer non négligeables doivent être liées, sous forme complexée, à la matière organique et à l'argile. Ces complexes seront examinés en détail lors d'un chapitre ultérieur. (Chap. 8).

RESUME ET CONCLUSIONS

D'une manière générale, les sols de la zone tempérée renferment beaucoup moins de fer que ceux de la zone intertropicale. Mais parmi ces derniers, il est facile de mettre en évidence de très fortes variations. La goethite est présente dans presque tous les sols. L'hématite est fréquente dans certains sols tropicaux. Lépidocrocite et maghémite existent dans certains sols où les phénomènes de réduction suivis d'oxydation ont de l'importance. Les produits amorphes sont présents dans certains sols, mais leur identification présente des difficultés.

Les silicates ferrugineux sont répandus surtout dans la zone tempérée. Dans la zone intertropicale, ils sont moins fréquents ; ils sont observés dans certaines conditions de mauvais drainage ou à la base des profils.

BIBLIOGRAPHIE

(1) ALEXANDER (L.T.), HENDRICKS (S.B.), NELSON (R.A.), 1939 - Minerals present in soil colloids II, Estimation in some representative soils. Soil Sc. 48, 273-279.

(2) BALLINGER (C.E.), 1953 - Ironstone country in the Northlands. N.Z.J. Agric. 87, 61-64.

(3) BASU (U.P.), CHAUDHURY (S.C.), 1948 - The ferrous iron contents of Indian Soils. J. Ind Agric. J. Sci. 18, 131-133.

(4) BLUMEL (F.), 1962 -"Forme des précipités d'hydroxydes de fer dans les gleys et pseudo-gleys". Z. Pflan. Düng. Bodenk. 258-264.

(5) BONIFAS (M.), LEGOUX (P.), 1957 - Présence de maghémite massive dans les produits d'altération latéritique. Bull. Serv. Carte Géol. Als. Lorraine 10, 2, 7-9.

(6) BROWN (G.), 1953 - The occurence of lepidocrocite in some british soils. J. Soil Sc. 4, 2, 220-228.

(7) BROWN (G.), 1954-A qualitative study of some gleyed soils from North-West England.J. Soil Sci. 5, 1, 145-153.

(8) CAILLERE (S.), 1960 - Etude minéralogique de quelques matériaux glaciaires de l'archipel des Kerguélen. Bull. Soc. Franc. Miner. Crist. 82, 404.

(9) CAILLERE (S.), HENIN (S.), 1951 - Etude des alios des Landes. Ann. Agron. 296-316.

(10) CLARK (J.S.), GOBIN (C.A.), SPROUT (P.N.), 1961 - Yellow mottles in some poorly drained soils of the lower Fraser Valley. Brit. Columbia. Canad. J. Soil Sci. 41, 2, 218-227.

(11) COLWELL (J.D.), 1958 - Krasnozems in the northern New South Wales. J. Soil Sc. 9, 1, 46-57.

(12) DHOORE (J.), 1949 - Les composés du fer dans le sol. Bull. Agric. du Congo Belge. 1, 66-85.

(13) ENGLAND (C.B.), PERKINS (M.F.), 1959 - Characteristics of three reddish brown lateritic soils of Georgia. Soil Sci. 88, 5, 294-302.

(14) FRIPIAT (J.), 1958 - Les argiles des sols tropicaux. Silic. Industr. Dec, 18 p.

(15) GEREI (L.), REINHOLD (M.), 1960 - Some relationships between the mineralogical composition of the colloid fraction and the movement of iron in alcali (szik) soils. Agro Kem. Talajt. 7, 263-270.

(16) IWASA (Y.), KAMOSHITA (Y.), 1961 - On rusty mottles in paddy field soils. J. Sci. Soil Man. 32, 2, 53-56. loessiques. C.R. 5° Conf. Inter. Sci. Sol, Paris 2, 478-485.

(17) LAMBERTS (D.), LIVENS (P.J.), 1956 - L'accumulation d'oxydes de fer dans les sols sur limons loessiques. C.R. 5° Conf. Inter. Sci. Sol. Paris 2, 478-485.

(18) LAWTON (K.), 1958 - Chemical composition of soils in Bear "Chemistry of the soil" Chap. 2, 53-84.

(19) LENEUF (N.), 1959 - L'altération des granites calco-alcalins et des granodiorites en Côte d'Ivoire forestière et les sols qui en sont dérivés. Thèse Fac. Sci. 210 p. Publ. ORSTOM. Paris.

(20) MAREL (H.W.Van der), 1951 - Fe_2O_3 in sediments. Journ. Sediment. Petrology. 21, 1, 12-21.

(21) NYE (P.H.), 1955 - Soil forming processes in the humid tropics. II The development of the upper slope members of the catena. J. Soil Sc. 6, 1, 51-62.

(22) NYUN (M.A.), Mc CALEB (S.B.), 1955 - The reddish brown lateritic soils of the North Caroline piedmont region : Davidson and Hiwassa series. Soil Sci. 80, 27-41.

(23) OADES (J.M.), 1963 - The nature and distribution of iron compounds in soils. Soils and Fert. 26, 2, 69-80.

(24) OSMOND (D.A.), STEPHEN (I.) 1957 - The micropedology of some red soils from Cyprus. J. Soil Sci. 8, 1, 19-26.

(25) RAYMOND (P.E.), 1942 - The pigment in black and red sediments. Amer. Jour. Sc. 240, 658-669.

(26) RICH (C.I.), OBENSHAIN (S.S.) 1956 - Distribution of free iron oxides in four coastal plain soils of Virginia. C.R. 6° Congr. Int. Sci. Soil B, 447-451.

(27) ROBICHET (O.), 1957 - Recherches sur les oxydes de fer et de manganèse dans les sols. Ann. Agron. IV, 511-572.

(28) SCHLICHTING (E.), BLUME (H.P.), 1962 - Art und Ausmass der Veränderungen des Bestandes mobiler Oxyde in Böden aus jungplaistozänem. Geschiebemergel und ihre Horizonten. Z. Pflanz. Düng.Bodenkunde 96, 144-156.

(29) SCHUYLENBORG (I. Van), 1962 - On soil genesis in temperate humid climate. I some soil groups in Netherlands. Neth. J. Agric. Sci. 10, 2, 127-144.

(30) SCHWERTMANN (U.), 1959 - Die Fraktionierte Extraction der freien Eisenoxyde in Böden : ihre mineralogischen Formen und Entstehungeweisen. Z. Pfl. Düng 84, 194-204.

(31) SCHWERTMANN (U.), HEINEMANN (B.), 1959 -"The occurence and formation of maghemite in soils of Northwestern Germany". Ne. Jo. Miner. 8, 174-181.

(32) SIMONETT (D.S.), BAULEKE (M.P.) 1963 - Mineralogy of soils on basalt in North Queensland. Proc. Soil Sc. Soc. Amer. 27-2, 205-12.

(33) SIMONSON (G.H.), PRILL (R.C.), RIECKEN (F.F.), 1957 - Free iron distribution in some poorly drained prairie soils in Iowa. Proceed. Iowa Acad. Sci. 64.

(34) SPEK (J. Van der), 1948 - Iron in soil. Chem. Weekbl. 44, 493-499, 501-511.

(35) STORRIER (R.R.), MUIR (A.), 1962 - The characteristics and genesis of a ferritic brown earth. J. Soil Sci. 13, 2, 259-270.

(36) SWENSON (R.M.), RIECKEN (F.F.), 1955 - Movement of iron in the development of loess derived brunizem soils. Soil Sci. 79, 177-186.

(37) VOLOBUEV (V.R.), 1962 -"Alteration in the content of silica, alumina and iron in soils in connexion with hydrothermal conditions". Pochvovedenie 5, 73-82.

CHAPITRE 6

SYNTHÈSE DES PRODUITS FERRUGINEUX DU SOL

La synthèse des produits ferrugineux du sol peut être intéressante dans le cas où il serait utile de contrôler des résultats analytiques, ainsi que l'a recommandé PORTEVIN, et ainsi que font plusieurs chercheurs (FRIPIAT, GASTUCHE(*) HENIN, CAILLERE(**) par des études synthétiques.

1. - SYNTHESE DES SILICATES

Cette synthèse n'a pas pour but essentiel d'obtenir des quantités de matériaux pour des travaux ultérieurs, mais de préparer des produits analogues à ceux de la nature et vérifier ainsi leurs propriétés et leur génèse. La notion de rendement n'a évidemment ici qu'un intérêt accessoire, et seul compte l'aspect qualitatif de l'opération.

On a vu que RAYCHAUDHURI et HASAN(**) avaient tenté de combiner la silice et l'hydroxyde de fer et obtenu une coprécipitation des deux produits sans réaction mutuelle. HENIN (89), CAILLERE et HENIN (2), HENIN et ROBICHET (8), puis HENIN, ESQUEVIN et CAILLERE (3, 4) reprenaient ce problème en travaillant sur des solutions très diluées et en contrôlant le pH de la solution où étaient mis en présence silice et fer.

Lorsque le pH est supérieur à 8,0, une argile montmorillonitique est obtenue :

Entre pH 8,0 et 6,0 des mélanges de silicates et oxydes α et γ.

Au-dessous de pH 6,0 hématite ou goethite.

Ces mêmes auteurs ont fait varier les teneurs en Fe^{2+} et Fe^{3+}, ajouté des quantités variables de sels de magnésie. A partir de solutions diluées de silicates et de sels de magnésie et des concentrations variables de Fe^{3+} et Fe^{2+}, ces mêmes auteurs obtiennent entre pH 8,5 et 9,5 de la saponite ; de 7 à 8,5 de la chlorite gonflante et de la maghémite.

2. - SYNTHESE DES OXYDES ET HYDROXYDES

L'obtention au laboratoire des différents oxydes et hydroxydes est connue depuis fort longtemps. Toutefois, si les modes opératoires anciens permettent d'obtenir les produits cherchés, ou bien le rendement est assez faible et les impuretés abondantes, ou bien les points de départ sont difficiles à obtenir.

Récemment, HENRY (10) a fait le point des méthodes de préparation des différents produits.

(*) Cf. Chapitre 8, p. 91.

(**) Cf. Chapitre 1, p. 10.

Synthèse de la Goethite α Fe OOH.

La précipitation par l'ammoniaque de l'hydroxyde ferrique à partir d'un sel ferrique conduit à un produit amorphe qui, par vieillissement, donne de la goethite. Toutefois, le produit n'est riche en goethite qu'au bout de plusieurs mois. ALBRECHT (1) proposait d'oxyder une solution de bicarbonate ferreux. A l'usage, ce procédé s'est révélé peu commode. HENRY préconise le mode opératoire suivant :

On précipite l'hydroxyde ferrique par action de l'ammoniaque sur un nitrate ferrique. Le précipité est traité en présence de potasse par de la vapeur d'eau pendant 2 heures. On lave en présence de chlorure d'ammonium, ce qui facilitera la filtration. Le produit obtenu a été contrôlé aux rayons X et à l'analyse thermo-pondérale. Il s'agit bien de goethite.

La réaction peut s'écrire :

$$Fe\ (NO_3)_3,\ 9\ H_2\ O + 3\ NH_4\ OH \longrightarrow Fe\ OOH + 3\ NO_3\ NH_4 + 10\ H_2\ O$$

Synthèse de la Lépidocrocite γ Fe OOH.

Le procédé consistant à traiter un sel ferreux par l'héxaméthylène tétramine et oxyder le produit obtenu par du nitrite de sodium est décevant et ne fournit que des quantités assez faibles de lépidocrocite. WELO et BAUDISCH (13) obtiennent de la lépidocrocite en précipitant $Fe\ (OH)_2$ à partir de $Fe\ Cl_2$ par la pyridine et faisant barboter de l'air dans le mélange.

HAHN et HERTRICH (7) préconisent une méthode qui donne satisfaction. Elle consiste à traiter un iodate en présence de thiosulfate de sodium.

$$H_2O + 2\ Fe\ Cl_2 + I\ O_3\ Na + 4\ S_2\ O_3\ Na_2 \longrightarrow 2\ Fe\ OOH + I\ Na + 2\ S_4\ O_6\ Na_2 + 4\ Cl\ Na$$

Le rendement de l'opération est de l'ordre de 80 %.

Synthèse de l'hématite.

Cet oxyde peut être obtenu par précipitation de sels ferriques par la soude ainsi que l'ont fait CHAUDRON et FORESTIER(*), CAILLERE, HENIN et GATINEAU (6). On peut encore l'obtenir en déshydratant la goethite à plus de 500°.

Synthèse de la maghémite.

MALAGUTI(*) indique qu'il est possible d'obtenir cet oxyde en grillant un sel de fer dérivé d'un anion réducteur. On obtient ainsi successivement :

$$Fe\ O,\ Fe_3\ O_4 \quad \text{et} \quad \gamma\ Fe_2\ O_3.$$

HENRY prépare un oxalate ferreux et calcine le produit obtenu à 400-420°, en présence d'un peu de vapeur d'eau. De nombreuses précautions doivent etre prises.

HUGGETT et CHAUDRON (11) oxydent de la magnétite à 220°.

Synthèse de la magnétite.

HUGGETT et CHAUDRON réduisent par l'hydrogène à 500°, en présence de vapeur d'eau, de l'hématite obtenue par précipitation de nitrate de fer par l'ammoniaque.

PETIT, BACKER et HERZOG (12) obtiennent de la magnétite en traitant de la goethite par de la soude à l'ébullition en présence de sels ferreux. La magnétite s'obtient par l'intermédiaire de ferrite et ferrate de sodium.

(*) Cf. Chapitre 3, p. 49 et 50.

$$Fe_2O_3, H_2O + 2\ NaOH \longrightarrow FeO_2Na + 2\ H_2O$$

$$CO_3Fe + 4\ NaOH \longrightarrow Fe(ONa)_2 + CO_3Na_2 + 2\ H_2O$$

$$H_2O + 2\ FeO_2Na + Fe(ONa)_2 \longrightarrow Fe_3O_4 + 4\ NaOH$$

Préparation d'oxydes et hydroxydes mixtes.

Divers auteurs ont obtenu des produits mixtes ferro-alumineux. CAILLERE, HENIN et GATINEAU (6) ont préparé des hématites alumineuses ; CAILLERE et HENIN (5) des hydroxydes mixtes de fer et aluminium.

Synthèse de l'hydroxyde amorphe. $Fe_2O_3, n\ H_2O$.

Le mode opératoire préconisé consiste à précipiter un hydroxyde ferreux à partir d'un sel ferreux et d'hexaméthylène tétramine. L'oxydation du produit obtenu, par du nitrite, donne un hydroxyde ferrique non cristallisé.

3. - RESUME

CAILLERE, HENIN et al. ont pu obtenir au laboratoire des silicates ferrifères phylliteux. Les conditions d'obtention des différents produits nécessitent un contrôle précis du pH du milieu. Au-dessus de pH 8,0, on obtient une argile montmorillonitique ; entre pH 6,0 et 8,0 un mélange de silicate et oxydes de fer et au-dessous de pH 6,0, uniquement des hydroxydes et oxydes. En ajoutant de la magnésie, ces auteurs obtiennent de la saponite ou de la pseudo-chlorite.

S. HENRY a mis au point des méthodes de préparation au laboratoire des hydroxydes et oxydes de fer.

Goethite. Précipitation à partir de Nitrate de Fe^{3+} et ammoniaque. Accélération de la cristallisation par traitement à la vapeur d'eau.

Lépidocrocite. Traiter un sel ferreux par un mélange d'iodate et thiosulfate de sodium.

Hématite. Déshydratation de la goethite à 500°.

Maghémite. Calcination modérée de l'oxalate ferreux.

Hydroxyde amorphe. Précipitation d'un hydroxyde ferreux par action sur un sel ferreux d'héxamethylène-tétramine. Oxydation du produit obtenu par du nitrite de sodium.

BIBLIOGRAPHIE

(1) ALBRECHT, 1929 - Ber. 62, 1475.

(2) CAILLERE (S.), HENIN (S.), 1949 - Experimental formation of chlorites from montmorillonites. Minér. Mag. 28, 612-620.

(3) CAILLERE (S.), HENIN (S.), ESQUEVIN (J.), 1953 - Synthèse à basse température de phyllites ferrifères. C.R.A.S. 237, 1724-6.

(4) CAILLERE (S.), HENIN (S.), ESQUEVIN (J.), 1955 - Synthèse à basse température de quelques minéraux ferrifères (Silicates et oxydes). Bull. Soc. Franc. Minér. Cristal. 70, 227-241.

(5) CAILLERE (S.), HENIN (S.), 1961 - Préparation d'hydroxydes mixtes d'aluminium et de fer. C.R.A.S. 253, 4, 690-1.

(6) CAILLERE (S.), HENIN (S.), GATINEAU (L.), 1960 - Préparation à basse température d'hématite alumineuse. C.R.A.S. 250, 22, 3677-3679.

(7) HAHN, HERTRICH, 1923 - Ber. Deut. Chem. Ges. 59, 1729-32.

(8) HENIN (S.), ROBICHET (O.), 1953 - Sur les conditions de formation des minéraux argileux par voie expérimentale à basse température. C.R.A.S. 236, 516-19.

(9) HENIN (S.), 1954 - Nouveaux travaux concernant la synthèse des minéraux argileux. C.R. 5° Cong. Intern. Sci. Sol 2, 505-508.

(10) HENRY (S.), 1958 - Synthèse de quelques oxydes de fer en laboratoire. C.R. Cong. intern. Chimie Liège.

(11) HUGGETT (J.), CHAUDRON (G.), 1928 - Etude du sesquioxyde de fer attirable à l'aimant. C.R.A.S. 186, 1617-9.

(12) PETIT (J.C.), BACKER (L.), HERZOG (E.), 1963 - Transformation magnétique de la goethite en milieu alcalin et en présence d'ions ferreux. C.R.A.S. 256, 3, 688-691.

(13) WELO (L.A.), BAUDISCH (D.), 1934 - Phil. Mag. 17, 754.

CHAPITRE 7

LA MOBILISATION DU FER DANS LE SOL

INTRODUCTION

La mise en solution du fer sous forme ionique dans le sol où il existe normalement à la valence 3 ne peut se concevoir que de deux façons :

1/ par abaissement suffisant du pH, et ceci n'a guère de chance de se produire ;

2/ par passage du fer de l'état ferrique à l'état ferreux ; l'ion Fe^{2+} peut se maintenir à des pH modérément acides (< 6,0).

Mais on a vu dans le chapitre 1 qu'il existait toute une gamme de produits complexants, ou chélatants, susceptibles de faire passer le fer en solution de manière rapide et stable.

Toutefois, dans certaines conditions précises, les microorganismes du sol sont susceptibles d'assurer une réduction et solubilisation très efficace du fer. Une fois réduit et dissout, le fer pourra migrer sous une forme variable (complexe, chelate, ion...). Si les conditions ayant permis réduction et transport viennent à cesser, il y aura précipitation.

La présence d'un anion particulier (SO_4^{--} a un comportement qu'on peut paralléliser avec celui du fer.

Toutes ces opérations de réduction et oxydation sont sous la dépendance du potentiel de redox du sol.

Pour l'ensemble de ce chapitre, on consultera avec profit les travaux de BETREMIEUX (10) HENIN (31) LOSSAINT (38).

1. - LE POTENTIEL D'OXYDO-REDUCTION DU SOL (Cf. MERKLE (43))

Rappel de quelques notions théoriques. Notation rH_2. Cf. AUDUBERT & QUINTIN(*), DEMOLON(*) DUCHAUFFOUR (22).

Nous avons vu, au chapitre 1, que l'équation générale d'un système oxydo-réducteur où une électrode de platine fonctionne comme une électrode à hydrogène s'écrit :

$$Eh = \frac{RT}{F} \text{Log} \frac{[H^+]^{(*)}}{[H_2]^{1/2}} \qquad (1)$$

(*) Cf. Chapitre 1, p. 14.

Cette équation peut encore s'écrire :

$$Eh = \frac{RT}{F} \text{Log } [H^+] - \frac{1}{2} \frac{RT}{F} \text{Log } [H_2] \qquad (2)$$

Si on pose $rH_2 = \text{Log}_{10} \frac{1}{[H_2]}$

$$Eh = - \frac{RT}{F} pH + \frac{1}{2} \frac{RT}{F} rH_2$$

$$rH_2 = \frac{Eh + 0,058 \ pH}{0,029}$$

$$rH_2 = \frac{Eh}{29} + 2 \ pH \qquad (3)$$

où Eh est exprimé en millivolts.

Pour qualifier l'état d'oxydo-réduction d'un sol, on peut donc mesurer Eh ou bien calculer rH_2, ce qui implique la mesure du pH.

Mesure du potentiel de redox.

Le principe de la mesure consiste à mesurer la f.e.m. d'une pile constituée par une électrode en platine, plongée dans le milieu à étudier, et une électrode de référence au calomel. La jonction est affectuée par un siphon au bromure de potassium. Les difficultés s'élèvent lorsqu'il s'agit de réaliser effectivement les mesures. BROWN (17) prélève l'échantillon sur le terrain, le sèche, le tamise et effectue la mesure après l'avoir remis en suspension après un contact de 30 min. On peut douter de la validité d'un tel procédé par lequel le fer ferreux est assuré d'être à peu près totalement oxydé. Aussi, DUCHAUFFOUR (22), FLAIG-SCHARRER-JUDEL (24), recommandent-ils s'opérer dans un courant d'azote pour éviter tout risque d'oxydation. QUISPEL (56) préconise les mesures suivantes : ne pas transporter d'échantillon ; effectuer la mesure sur place sur une suspension ; utiliser une électrode de platine noircie et non une électrode brillante ; enfoncer l'électrode de Pt dans un trou préparé par un tube de verre ; presser la terre autour de l'électrode ; laisser en contact 2 jours. NOVIKOV (48) introduit horizontalement l'électrode de platine dans l'horizon à étudier. Le contact avec l'électrode de référence au calomel est assuré par un siphon à l'agar-agar. FLAIG, SCHARRER et JUDEL (23) ont mesuré les valeurs de rH_2 dans un certain nombre de sols. Ils considèrent qu'un sol convenablement aéré et oxydé a un rH_2 de l'ordre de 30 à 40. Au-dessous de 25, l'on a des sols réduits. Voici quelques valeurs qui ont été obtenues par ces auteurs pour quelques sols tempérés (la réduction de Fe^{3+} en Fe^{2+} débute vers rH_2 de 22-25).

		rH_2
Chernozem		24-25
Sols bruns		26
Podzol à gley	A_o	28
	Gley	21-20

Dans un podzol, l'alios est plus oxydant que la surface.

SERDOBOLSKII et SHAVRIGYN (64) VERIGINA (71, 72) ont également étudié les problèmes liés à l'oxydo-réduction dans les sols. L'irrigation provoque un abaissement de Eh avec une libération de quantités appréciables de fer et manganèse ; la réduction de Fe^{3+} en Fe^{2+} est en relation étroite avec le potentiel de redox. Toutefois à pH 6,2 si Eh remonte de 0,15 à 0,20 V, le fer ferreux se réoxyde avec précipitation de Fe^{3+}.

Au Japon, où la riziculture domine l'agriculture, de nombreux chercheurs se sont penchés depuis longtemps sur les phénomènes concernant les sols hydromorphes. SHIORI (65) et OSHUGI (49) ont montré qu'il y avait formation d'ions ferreux dans les rizières en même temps que tombait le potentiel de redox. AOMINE (2) en faisant le point des études sur ce potentiel dans les sols japonais a mis en parallèle certains processus et le potentiel de redox. MORTIMER et PEARSALL (51) donnaient des valeurs très voisines.

	Potentiel (en Volts)	
	AOMINE (2)	MORTIMER et PEARSALL (51)
Disparition de O_2	0,5 à 0,6	
Réduction des nitrates		0,45 - 0,40
Réduction des nitrites		0,40 - 0,35
Réduction de Mn^{3+} et $^{4+}$ en Mn^{2+}		
Réduction de Fe^{3+} en Fe^{2+}	0,3 à 0,5	0,3 - 0,2
Réduction SO_4^{--} en S^{--}	0 à 0,2	0,1 - 0,06
Dégagement H_2	- 0,15 à -0,20	
Dégagement CH_4	id	

Les valeurs pour la réduction du Fe^{3+} en Fe^{2+}, sont confirmées par MATSUO, GOTOH et SAKURAI (40).

Récemment, JEFFERY (34) est parti de l'équation générale :

$$Eh = 0,77 + 0,06 \log \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$$

Il a montré, en s'appuyant sur le produit de solubilité de $Fe(OH)_3$, établi par EVANS et PRYOR(*) à la valeur de 10^{-35}, que l'on pouvait évaluer Fe^{3+} en fonction du pH et qu'on aboutissait à la relation :

$$\log (Fe^{3+}) = - 3 \text{ pH} + 7$$

En portant cette relation dans l'équation précédente, on arrive à

$$Eh = 1,19 - 0,18 \text{ pH} + 0,06 \log (Fe^{2+})$$

A 30°, tous les termes de cette équation calculés avec précision donnent :

$$Eh = 1,033 - 0,18 \text{ pH} + 0,06 \log (Fe^{2+})$$

(*) Cf. Chapitre 1, p. 7.

JEFFERY donne à Fe^{2+} des valeurs comprises entre 10^{-2} et 10^{-5} et obtient une série de droites parallèles qui donnent la variation de Eh en fonction du pH. Les valeurs de Eh obtenues sont plus basses que celles mesurées par AOMINE et MORTIMER et PEARSALL. Mais HEM (27) faisait justement remarquer que dans un milieu complexe comme le sol, les conditions d'équilibre du fer dépendent, outre le potentiel d'oxydo-réduction et le pH, de facteurs comme la présence de sulfures, de carbonates, de complexes organiques et minéraux.

2. - REDUCTION DU FER FERRIQUE EN FER FERREUX PAR LES MICROORGANISMES

La réduction du fer ferrique en fer ferreux dans le sol est toujours sous la dépendance d'un microorganisme. Mais le mécanisme exact selon lequel est effectuée cette réduction n'est pas encore connu.

BROMFIELD (14, 15, 16) pense que cette réduction est à mettre en relation avec une déshydrogénase. Au cours de la fermentation, il y a formation de substances qui font passer le fer en solution (complexants d'une manière générale). Naturellement, la réduction se fera dans de bonnes conditions si un aliment énergétique (sucre, matière végétale verte diverse) est fourni au microorganisme mais si celui-ci est indispensable, il ne suffit pas à lui seul à assurer la réduction.

L'on examinera successivement : les microorganismes, les matériaux favorisant la réduction, et enfin certains produits d'ailleurs non isolés qui permettent une solubilisation du fer.

2. 1 - Les Microorganismes.

HALVORSON et STARKEY (25) en 1927, réalisent à l'aide de *Eicherichia coli*, de sporogènes de *Clostridium*, et en présence de sucre, la réduction du fer ferrique en ferreux. ALLISON et SCARSETH(*) en 1942 mettent au point une méthode biologique qui permet la réduction du fer ferrique, son enlèvement du sol et son dosage. ROBERTS (59) en 1947 examine un grand nombre de souches, et obtient les meilleurs résultats avec *Bacillus polymyxa*. Il constate qu'en présence de glucose, moins d'hydrogène est formé. BROMFIELD (15) en 1954,. obtient la réduction du fer ferrique avec *Bacillus circulans*, *Aerobacter aerogences*. La réduction se produit même si la culture est exposée à l'air, quoique de manière moins efficace. Cet auteur constate :

1/ qu'il n'y a pas fourniture d'oxygène par $Fe_2 O_3$;

2/ qu'à grande profondeur (10 pieds), dans un sol hydromorphe, il n'y a pas de bacilles réduisant $Fe_2 O_3$ alors qu'ils existent en surface.

KALAKUTSKII (35) en 1959, étudie la réduction du fer du sol, et trouve qu'elle peut être provoquée par différents microorganismes (*Staphylococcus aureus*, *Bacillus mycoides*, *Bac. mesentericus*, *Bac. subtilis*, etc. etc.). Toutefois, la réduction du fer ferrique en ferreux n'est pas une fonction spécifique d'aucun de ces organismes. De plus, les produits provoquant la réduction du fer sont des produits élaborés au cours de la fermentation du glucose.

Au Japon, KAMURA et TAKAI (36), en 1960, vérifient que dans les sols de leur pays, la réduction du fer ferrique en ferreux est bien effectuée grâce aux microorganismes et que la matière organique seule présente une efficacité très réduite.

2. 2 - Action de la matière organique.

La fermentation de la matière organique brute (matière végétale) et de certains composés définis (comme le glucose) est susceptible de donner naissance à des produits qui réduisent le fer et provoquent sa solubilisation.

(*) Cf. Chapitre 12, p. 129.

Matière végétale.- BETREMIEUX (8, 10, 11), HENIN et BETREMIEUX (28, 29, 30) en 1950 , incorporent au sol de la luzerne broyée et constatent qu'en milieu anaérobie, il se produit une matière de couleur claire susceptible de complexer le fer et de passer à travers un milieu contenant du calcaire. Au contraire, en milieu aérobie, il y a production d'une matière noire voisine des matières humiques. TURC (70) effectue une étude du même genre en 1958. ISLAM et ELAHI (33) en 1954, constatent qu'en sol engorgé d'eau, en présence de matière verte, il y a accélération de la réduction et qu'en particulier, le phosphore devient assimilable. B. CHOUBERT constate, en Guyane, que les gisements de bauxite présentent souvent des mares où existent des végétaux en putréfaction. Autour de ces mares, les teneurs en fer des bauxites sont bien plus faibles que sur l'ensemble des plateaux. CHOUBERT, HENIN, BETREMIEUX (20) entreprennent en laboratoire, sur des échantillons de ces bauxites, des expériences analogues à celles qui ont été menées sur des sols de France et obtiennent des mises en solution du fer particulièrement nettes, en ajoutant de la luzerne aux échantillons. Ces auteurs admettent, à la suite de ces résultats, que le blanchiment de certaines bauxites peut valablement être attribué à une réduction du fer postérieurement à l'élaboration du minerai. MANDAL (42) étudie le phénomène de réduction aux Indes en 1960. Il enfouit dans des pots de la paille de riz et de l'engrais vert. Il constate tout d'abord une augmentation du fer ferreux insoluble. Puis Fe devient échangeable et passe ultérieurement en solution. Mc KEAGUE et BENTLEY (41) étudient au laboratoire l'effet de la nappe phréatique et de litière broyée sur l'Eh et le mouvement du fer. Lorsque la nappe est haute et que des débris de feuilles sont présents, Eh baisse, et le fer est mis en mouvement ; si la nappe est fluctuante, Eh baisse au-dessous du niveau de la nappe ; s'il n'y a pas de matière organique ajoutée au sol, il n'y a pas de baisse de Eh.

MOTOMURA (46, 47) au Japon, en 1962, enfouit dans le sol de la paille de riz et de la vesce, et constate :

1/ un abaissement du pH,

2/ un abaissement du potentiel de redox,

3/ la formation d'acides organiques, dont, en particulier, les acides butyrique et acétique.

4/ la quantité du fer ferreux est variable et dépend de Eh,

5/ le fer ferrique passe d'abord en solution mais peu à peu, le fer ferreux l'emporte.

Produits organiques définis. - HENIN et BETREMIEUX (29) mettent dans un tube de la terre et une solution de glucose en ajoutant un peu de nitrate d'ammonium. Ils constatent que la fermentation fait apparaître un gley et une élimination de fer qui ici encore, n'est pas précipité par le calcaire. BLOOMFIELD (12) en 1950 utilise également du glucose pour obtenir la réduction du fer ferrique.

BETREMIEUX (9) étudiant le rôle de l'anion dans la fermentation, constate que SO_4^{--} est très actif, tandis que Cl^- l'est nettement moins, PO_4^{---} à peine et NO_3^- pratiquement pas. L'ion sulfate favorise la réduction de Fe^{3+} en Fe^{2+}.

2.3 - Produits de transformation de la matière organique du sol.

L'étude des différentes fractions de la matière organique ne semble pas avoir été très poussée jusqu'ici. Les acides humiques et fulviques ont, semble-t-il, un pouvoir solvant (par complexation), et réducteur sur le fer ferrique.

BERES et KIRALY (7) obtiennent une réduction marquée de Fe^{3+} avec de l'acide fulvique extrait de tourbe. PONOMAREVA (54) estime que dans certaines conditions, l'acide fulvique peut assurer au fer de la mobilité ou au contraire, provoquer sa précipitation. BABA et YAMAMOTO (3) estiment, quant à eux, que cet acide entraîne l'élimination du fer hors du sol.

Il est certain que, avec ou sans réduction, les constituants de la matière organique du sol ont une action importante sur les sesquioxydes et tout particulièrement ceux du sol. L'on essaiera de la préciser dans le chapitre 8.

2.4 - Extraits de produits végétaux frais.

Plusieurs auteurs ont étudié l'action des extraits de litières de feuilles sur le sol: BLOOMFIELD (13), SCHNITZER (61 et 62), LOSSAINT (38) MOTOMURA (47), etc. On a constaté (ROBINSON, 60) que l'eau seule ne parvient pas à augmenter le fer soluble. Par ailleurs, la tourbe, l'humus brut, ne déplacent pas de fer non plus. Par contre, des solutions contenant des extraits de feuilles fraîches se sont montrées capables de dissoudre du fer du sol et de l'entraîner. Diverses espèces des zones tempérées Nord et Sud, des feuillus, des résineux ont tous un effet solubilisateur, mais des degrés variables. LOSSAINT (38, 39) a montré que les extraits de feuilles de feuillus étaient les plus actifs, ceux du hêtre moyens, tandis que l'effet le plus faible est celui des résineux. Le fer ferrique est dissout par les extraits de feuilles, et une proportion de 20 à 40 % passe sous l'état ferreux qui apparaît peu à peu. La mobilisation du fer serait dûe à des produits transitoires, du type polyphénol, des acides gras, des chélates divers produits par la fermentation des feuillus. Pour BLOOMFIELD (13), la plus grande partie de l'activité réductrice résiderait dans des produits à bas poids moléculaire, tandis que ceux à haut poids moléculaire seraient plutôt inhibiteurs.

2.5 - Importance du fer ferreux dans le sol.

L'importance du fer ferreux dans le sol a fait l'objet de travaux dont ceux de MORRISSON et DOYNE (44), WILLIS et PILAND (73), IGNATIEFF (32) sont à citer.

Un sol normalement drainé et aéré ne renferme pas de Fe^{2+}, mais seulement du Fe^{3+}. Dès que l'on est placé en conditions de mauvais drainage, en anaérobiose, les microorganismes du sol provoquent l'apparition de Fe^{2+}. Cette réduction de Fe^{3+} en Fe^{2+} est favorisée par la lumière solaire mais non par la chaleur. La mise en solution du fer ferreux n'est que très faiblement réalisée par l'eau, puisqu'on n'en trouve que très peu dans les solutions du sol et beaucoup sur le complexe. Le fer ferreux existe à l'état d'ion (lorsque le pH est < 6,0 les conditions de rH le permettent). On peut mettre l'ion Fe^{2+} en évidence en traitant le sol par Al^{3+} (chlorure d'aluminium a 3 %). Il y a alors déplacement et échange de Fe par Al.

3. - LA MIGRATION DU FER

Une fois la réduction, complète ou partielle, du fer réalisée, ainsi que sa mise en solution, ce métal va pouvoir migrer dans le profil. Il pourra migrer per ascensum, ou per descensum, ou bien obliquement ; la combinaison dans laquelle il aura été engagé pourra être détruite et le fer précipiter à un autre endroit ; ou bien encore, cette combinaison pourra sortir du profil et se joindre aux eaux de surface ou de profondeur.

3.1 - Migration du fer dans le sol.

La forme sous laquelle le fer migre est sujette à des interprétations qui varient beaucoup avec les auteurs. Il semble que la forme ionique soit de moins en moins retenue par les pédologues. Toutefois, dans un certain nombre de cas particuliers, on a pu envisager la possibilité d'existence d'ions.

Formation d'ions. VEREGINA (72) en 1950 a montré que dans certains marais très acides (pH 2,0), le fer peut exister sous forme de SO_4Fe. MANDAL (42) en 1960, admet dans les sols hydromorphes l'existence de bicarbonate ferreux. HEM et CROPPER(*) avaient montré les limites physico-chimiques des ions ferreux (en fonction du pH et de Eh) et que les ions ferreux devaient être remplacés par $Fe(OH)_3$ dès que la solution arrivait à l'air libre.

(*) Chap. 1, p. 15.

Formation de complexes et chelates. De très nombreux auteurs ont envisagé l'existence dans le sol de complexes analogues aux complexes de coordination. Il semble que JONES et WILCOX(*) soient les premiers à avoir pensé à ce mode de liaison entre le métal et les matières organique et minérale. Par la suite, BREMMER et al, BECKWITH, BLOOMFIELD, BETREMIEUX, SCHNITZER et al. (**) ont considéré ce mode de liaison comme le plus logique, et celui qui est le mieux susceptible d'expliquer : la migration du fer avec l'anion (dans le cas de dialyse ou électrophorèse) et la possibilité de déplacements du fer à travers des milieux où le pH doit normalement provoquer sa précipitation.

D'autres auteurs comme KAWAGUCHI et MATSUO, SWINDALE et JACKSON, SCHATZ et al(**), ATKINSON et WRIGHT(*) pensent que le composé fondamental est un chélate. Les deux derniers auteurs ont d'ailleurs proposé le nom de "chéluviation" pour désigner la mise en solution du fer sous forme de chélate et sa migration dans le profil. AGUILERA et JACKSON(*) ont proposé une méthode de dosage du fer libre basée sur l'action de l'EDTA sur le sol.

Mais l'existence de chélate envisagée également par TING et YU (69) aura encore besoin d'être étudiée puisque, d'après SCHNITZER et al. (**), leur mise en évidence dans le sol n'a pu encore être prouvée avec certitude.

Formation de "sols" pseudo-solubles. LOSSAINT (38) faisant le point de la question en 1959, estime que diverses actions entrent en jeu et sont possibles telles que : pouvoir réducteur, pouvoir complexant, chélatant, possibilité de sol protecteur, etc.. C'est tantôt l'une tantôt l'autre qui prédomine.

La migration du fer dans le profil peut s'opérer dans différentes directions. La migration "per descensum" présente "à priori" le moins de difficultés puisqu'elle est la mieux connue et la plus facile à concevoir dans un très grand nombre de profils. Toutefois, l'attribution à tel ou tel mode de combinaison n'est pas toujours aisée.

La migration "per ascensum" a été envisagée dans un certain nombre de cas par DEMOLON et BASTISSE, REIFENBERG(****), BEADLE et BURGESS (18). DEMOLON et BASTISSE ont montré, par des expériences de laboratoire, comment on pouvait faire traverser des épaisseurs de sable calcaire par du fer protégé par de la silice. Le complexe, arrivant à la surface, se décompose et le fer précipite. Cette explication a été admise par REIFENBERG et appliquée à la formation de sols rouges méditerranéens. Toutefois, il faut signaler que récemment KHAN(****) a remis en question cette explication. BURGESS et BEADLE réalisent dans des tubes, au laboratoire, la réduction du fer ferrique ou ferreux par la fermentation de matière organique par des microorganismes. Si la partie supérieure du tube est suffisamment chaude, les solutions renfermant le fer ferreux montent vers la surface, le fer s'y oxyde et précipite. Ces auteurs voient, dans ce mécanisme, une explication des concentrations de fer fréquentes dans les sols tropicaux.

Les migrations du fer par lessivage latéral sont également importantes pour l'enrichissement absolu de sols tropicaux en fer. Ce processus a été envisagé par plusieurs auteurs. DHOORE(***), MAIGNIEN(***) en Afrique, SHERMAN et JACKSON(*) aux Hawaii.

Enfin, tout le fer qui est mobilisé (sous une forme ou sous une autre) peut ne pas être entièrement fixé dans un autre point du sol. Il peut être éliminé plus ou moins complètement de celui-ci, et rejoindre les eaux courantes qui le transporteront à des distances considérables du point de départ.

(*) Cf. Chapitre 10, p. 118.

(**) Cf. Chapitre 8, p. 99.

(***) Cf. Chapitre 9, p. 110.

(****) Cf. Chapitre 1, p. 10.

3.2 - La forme sous laquelle se trouve le fer dans l'eau a fait l'objet de différents travaux. HEM et CROPPER(*) ont montré la prédominance de Fe^{2+}. La mise à l'air de l'eau de nappes profondes se traduit par l'apparition de films de $Fe(OH)_3$ qui protègent l'eau sous-jacente de l'oxydation.

Dans les eaux courantes exposées à une oxydation constante, le fer doit être sous une forme différente. MOORE et MAYNARD (45) ont étudié les teneurs en fer de rivières et en particulier celle de l'Amazone. Ce fleuve renferme

3,6 à 6,2 ppm	$Al_2O_3 + Fe_2O_3$
9,4 à 12,2 ppm	SiO_2
5,7 à 8,9 ppm	mat. organique.

(GRUNER a calculé que s'il y a 3 ppm de Fe_2O_3, pendant 176 000 ans, il pourra se constituer, à l'embouchure du fleuve, une masse de fer analogue à celle de la formation de Biwabik).

D'après MOORE et MAYNARD (45) la mise en solution du fer des roches s'effectue sous forme de bicarbonate ferreux $(CO_3)_2Fe\,H_2$; celui-ci est oxydé en $Fe(OH)_3$ et cet hydroxyde est protégé par la matière organique sous forme d'un hydrosol stable. Le fer voyagera sous cette forme jusqu'à la mer où il sera précipité. VAN BENDEN (5) a également montré, dans les cours d'eau issus de tourbières dans l'Ardenne belge, que le fer était combiné à la matière organique sous forme de complexe.

Les teneurs des eaux de mer en fer sont très faibles. RANKAMA et SAHAMA(**) citent les valeurs de 0,002 à 0,02 g/tonne. Il est donc nécessaire de penser que le fer a été soustrait malgré les fortes quantités produites par l'altération des roches sur le continent. Le fer est donc à rechercher dans les oolites, ou les silicates ferrugineux. Il est suggéré que le fer amené par les eaux réagit avec certains anions (silicique) ou bien s'oxyde et précipite. C'est pourquoi la teneur en fer en solution dans l'eau est si faible. On pense qu'un peu doit exister encore sous forme complexée ou sous forme de fluorure.

BASS BECKING et MOORE(***) ont montré de leur côté les relations étroites existant entre fer et matière organique dans des sédiments d'estuaire. Il semble possible de conclure, d'après tous ces exemples, que le fer ne peut entreprendre de déplacement court ou long, à l'intérieur comme à l'extérieur du sol, que s'il a été engagé dans une combinaison particulière (complexe, chelate ou sol protecteur) qui lui assurera une protection efficace contre les variations des milieux qu'il lui faudra traverser.

4. - PRECIPITATION ET IMMOBILISATION DU FER

La précipitation du fer et son immobilisation se produiront lorsque l'édifice fer-complexant (ou chelate, ou le sol) sera détruit. Cette destruction peut se produire par : changement du pH, du Eh, des ions en solution ; oxydation du milieu qui détruit le "protecteur" ou remène le Fe^{2+} à l'état de Fe^{3+} ; d'ailleurs, cette oxydation peut être effectuée par des microorganismes. La fixation de l'hydroxyde formé sera d'ailleurs favorisée par la présence d'hydroxyde préexistant.

Oxydation et précipitation biologique - HARDER (26) en 1919, énumère toutes les espèces de bactéries qui sont susceptibles de précipiter $Fe(OH)_3$ à partir de solutions renfermant du fer ferreux. Il cite ne particulier comme les plus efficaces : *Crenothrix*, *Leptothrix ochracea*, *Gallionnella ferruginea*, *Spirophyllum ferrugineum*. Toutes ces espèces existent dans le sol(****). GLEEN (24) en 1950 verse une solution de sulfate ferreux sur un sol bien aéré, de pH 3. Le fer ferreux en ressort oxydé en fer ferrique. Puisque cette oxydation ne peut avoir lieu que pour un pH supérieur à 5,0, il est probable que c'est la microflore qui en est responsable.

(*) Cf. Chapitre 1, p. 15.

(**) Cf. Introduction.

(***) Cf. Chapitre 2, p. 30.

(****) POCHON et de BARJAC (52) décrivent en 1954 une nouvelle espèce *Spirovibrio ferroxydans* qui oxyde Fe^{2+} en Fe^{3+}.

On a souvent attribué à des conditions très différentes de pH et de teneurs en ions échangeables (en particulier en Ca^{2+}) les précipitations qui se produisaient dans l'horizon B des podzols. En fait, il semble bien que des différences considérables en ions solubles entre A_2 et B ne puissent toujours être invoquées. Il doit y avoir, par contre, des différences assez marquées dans le domaine du potentiel de redox. Ceci est très important pour les auteurs russes (YARKOV et al (74), SMIRNOVA et GLEBOVA (67). La précipitation du fer aura donc lieu lorsque l'aération du sol, ralentie pendant un certain temps, redevient bonne. Cette oxydation, jointe à l'activité biologique, détruira les substances organiques qui protégeaient le fer et le maintenaient dissimulé (BETREMIEUX (8, 11), BLOOMFIELD(*), DEB (21). Par ailleurs, la présence d'oxyde déjà précipité a pour effet de faciliter la précipitation ultérieure d'une nouvelle couche d'hydroxyde.

Enfin, dans les milieux réducteurs des marais, PUUSTJARVI (55) constate que Fe^{++} peut précipiter sous forme de CO_3 Fe, s'il y a beaucoup de gaz carbonique et si le pH est supérieur à 5, 5. S'il y a beaucoup de phosphate, il y a précipitation de vivianite. Dans le cas général, il y a précipitation d'hydroxyde ferrique.

5. - SULFURES ET SULFATES DE FER DANS LE SOL

Le soufre du sol a pour origine la décomposition des matières organiques surtout animales dans le sol. Il peut provenir également de sulfates d'origine lagunaire dans les sédiments. Le soufre et le fer sont liés la plupart du temps. Ce n'est que dans des cas assez rares (alunite) que ce métalloïde est inclus dans des molécules sans fer.

5. 1 - **Formation des sulfures**

AOMINE (2) a montré que si la réduction du Fe^{3+} en Fe^{2+} se produisait pour un Eh_6 de 0, 3 à 0, 5 V, celle de SO_4^{--} en S^{--} nécessitait un Eh de -0, 2 à 0 V, autrement dit des conditions nettement plus réductrices que pour le fer. Donc, le sulfate est réduit après le fer.

Cette réduction est, comme pour le fer, sous la dépendance de micro-organismes. STARKEY et WRIGHT (68) en 1945, BUTLIN, ADAMS et THOMAS (19) en 1949, ont montré qu'elle était sous la dépendance de *Vibrio desulfuricans*. Une fois la réduction achevée, Fe^{2+} et S^{--} forment du sulfure de fer qui donne au sol une couleur bleu foncé à noir, en même temps qu'une mauvaise odeur. Ceci est souvent réalisé dans les mangroves en zone inter-tropicale et dans des zones basses récupérées sur la mer (embouchures de fleuves de la Colombie britannique, zone récupérée sur la mer en Hollande par exemple). Dans certaines zones cultivées (BALLIS (4)) on constate au voisinage des racines des végétaux, une zone réduite de couleur bleutée dûe à Fe^{2+}. Par réoxydation ultérieure, le fer se transforme en Fe_2 O_3, et constitue, au niveau des racines, une véritable zone durcie.

5. 2 - **Oxydation des sulfures**

Cette oxydation est encore effectuée par des microorganismes. *Thiobacillus thioxydans* est un des plus efficaces.

Le mécanisme de cette oxydation a été étudié par plusieurs auteurs : QUISPEL, HARMSEN, OTZEN (57), BENNEMA (6), LECREQ (37), VAN DER SPEK (66).

L'oxydation des sulfures produit de l'acide sulfurique qui a pour effet d'abaisser très fortement le pH. Cet acide réagit sur le Fe^{3+} pour former du sulfate ferrique $(SO_4)_3$ Fe_2. L'alternance de zones claires réduites et déferrifiées avec des zones tachetées a fait donner aux sols argileux, dans lesquels on les observe, le nom de "cat's clays".

(*) Cf. Chapitre 10, p. 118.

6. - RESUME ET CONCLUSIONS

La mise en mouvement du fer dans les sols implique presque toujours la réduction de Fe^{3+} en Fe^{2+} et nécessite la mise en oeuvre de conditions particulières qui sont dans une large mesure commandées par le potentiel d'oxydo-réduction du sol. Ce potentiel Eh peut être mesuré sur le terrain mais necessite la prise de précautions particulières. On peut également exprimer l'état du sol par la notation rH_2 lié à Eh et pH par la relation $rH_2 = \frac{Eh}{29} + 2\ pH$.

On connait expérimentalement les valeurs de rH_2 et Eh pour lesquelles, la réduction de Fe^{3+} en Fe^{2+} a lieu. Des équations empiriques reliant Eh et pH ont été proposées.

La réduction du fer ferrique en fer ferreux est provoquée par des microorganismes opérant en anaérobiose. Ce sont les produits élaborés au cours des fermentations qui sont responsables de la réduction de Fe^{3+} en Fe^{2+}.

Cette réduction se produit facilement lorsqu'on opère en présence de produits végétaux verts naturels ou de produits purs (hydrates de carbone et azotés). Des extraits aqueux de matières végétales (feuilles diverses, d'arbres feuillus ou résineux, de graminées) peuvent réduire le fer mais également le complexer.

La migration du fer sous forme d'ion ferreux peut s'effectuer dans des conditions très limitées de pH et Eh. Les possibilités de déplacement sont cependant beaucoup plus grandes et variées, grâce aux complexes (surtout organiques) et aux "sols" qui permettent au fer de se déplacer dans des conditions où normalement il est précipité. L'existence de chelate, sans devoir être exclus, devra être confirmée. On a pu expliquer, grâce à ces combinaisons particulières des migrations "per ascensum", "per descensum" et latérales du fer dans les profils, ainsi que les déplacements à grande distance.

La précipitation du fer est le résultat du retour de conditions oxydantes, de la destruction des édifices protecteurs du fer. Ici encore, l'influence des microorganismes est prépondérante.

Enfin, le sort du soufre dans le sol est, dans une certaine mesure, parallèle à celui du fer. Les sulfates sont réduits en sulfures et ceux-ci réoxydés en sulfates par des microorganismes dont les conditions d'action sont voisines de celles du fer.

On peut donc dire que si la mise en mouvement du fer est commandée par l'état physico-chimique du milieu, pH et rH_2, la mise en solution, la mise en mouvement et la précipitation du fer sont liées à l'activité biologique de ce milieu.

BIBLIOGRAPHIE

(1) ALLISON (L. E.), SCARSETH (G. D.), 1942 - A biological reduction method for removing free iron oxides from soils and colloidal clays. J. Amer. Soc. Agron. 34, 616-623.

(2) AOMINE (S.), 1962 - A review of research on redox potentials of paddy soils in Japan. Soil Sci. 94, 1, 6-13.

(3) BABA (A.), YAMAMOTO (K.), 1957 - Leaching of iron in paddy soils. Bull. Fac. Agric. Niigata univ. 9, 51-56.

(4) BALLIS (W. C.), 1951 - Below soil level. Emp. Cotton Grow. Rev. 28, 81-96.

(5) BENDEN (G. Van), 1956 - Comportement des substances humiques dans l'eau. Bull. Centre Belge pour Et. des Eaux. 33, 173-181.

(6) BENNEMA (J.), 1953 - Pyrites and calcium carbonates in the Groot Mijdacht reclaimed lake. Boor en Spade 6, 134-148.

(7) BERES (T.), KIRALY (I.), 1958 - Recherches sur le pouvoir réducteur de l'acide fulvique de la tourbe sur les ions ferriques. Agrokém. Talajt. 7, 151-162.

(8) BETREMIEUX (R.), 1948 - Fermentation des matières organiques, et dynamique chimique du sol. C.R.A.S. 228, 1749-51.

(9) BETREMIEUX (R.), 1950 - Importance de quelques anions dans les phénomènes dus aux fermentations dans les sols. C.R.A.S., 230, 1892-3.

(10) BETREMIEUX (R.), 1951 - Etude expérimentale de l'évolution du fer et du manganèse dans les sols. Ann. Agron. 193-295.

(11) BETREMIEUX (R.), 1954 - Influence de la fermentation des matières organiques sur la dynamique des éléments minéraux dans un sol en place. C.R.A.S., 238, 2257-8.

(12) BLOOMFIELD (C.), 1950 - Some observations on gleying. J. Soil Sci. 1, 2, 205-211.

(13) BLOOMFIELD (C.), 1956 - The solution-reduction of ferric oxide by aqueous leaf extracts. The role of certain constituants of the extracts. C.R. VI Intern. Cong. Soil Sci. B, 427-423.

(14) BROMFIELD (S.M.), 1953 - The reduction of iron oxide by bacteria. Austr. Cong. Soil Sci. Adelaïde 1, 3, 14, pp. 5.

(15) BROMFIELD (S.M.), 1954 - Reduction of ferric compounds by soil bacteria. J. Gen. Microbiology. 11, 1-6.

(16) BROMFIELD (S.M.), 1954 - The reduction of iron by bacteria. J. Soil Sci. 5, 129-139.

(17) BROWN (L.A.), 1934 - Oxidation-Reduction potential in soils. Principles and electro-metric determination. Soil Sci. 37, 65-76.

(18) BURGESS (A.), BEADLE (N.C.W.) 1953 - A further note on laterites. Austr. J. Sci. 15, 170-171.

(19) BUTLIN (K.R.), ADAMS (M.E.), THOMAS (M.), 1949 - J. Gener. Microbiol. 3, 46.

(20) CHOUBERT (B.), HENIN (S.), BETREMIEUX (R.), 1952 - Essais de purification de bauxites riches en constituants ferrugineux. C.R.A.S. 234, 25, 2463-2465.

(21) DEB (B.C.), 1949 - The movement and precipitation of iron oxides in podzol soils. J. Soil Sci. 1, 112-122.

(22) DUCHAUFOUR (Ph.). 1960 - Précis de pédologie, Masson, Paris, 438 p.

(23) FLAIG (W.), SCHARRER (K), JUDEL (C.K.), 1955 - Bestimmung des Redox potentiels im Böden. Z. Pflanzernähr. Dung. Boden. 68, 2, 97-123 ; 3, 203-218.

(24) GLEEN (H.), 1950 - Biological oxidation of iron in soil. Nature (London), 166, 871-2.

(25) HALVORSON (H.O.), STARKEY (L.R.), 1927 - Studies on the transformation of iron in nature. II Concerning the importance of microorganisms in the solution of iron. Soil Sci. 24, 381.

(26) HARDER (E.C.), 1919 - Iron depositing bacteria and their geological relations. U.S. Geol. Survey prof. Paper n° 113.

(27) HEM (J.D.), 1960 - Restraints on dissolved ferrous iron imposed by bicarbonate and pH. U.S. Geol. Survey Water supply papers. 1459 A 35-55.

(28) HENIN (S.), BETREMIEUX (R.), 1948 - Essai de pédologie expérimentale. C.R.A.S, 227, 1393-5.

(29) HENIN (S.), BETREMIEUX (R.), 1950 - Etude expérimentale de l'évolution des matières organiques dans le sol. C.R.A.S, 231, 550-2.

(30) HENIN (S.), BETREMIEUX (R.), 1950 - Essais de pédologie expérimentale. C.R. 4° Cong. Intern. Sci. Sol. 1, 149-151.

(31) HENIN (S.), 1956 - Quelques oxydes et hydroxydes de fer considérés du point de vue pédologique. Bull. Groupe français des Argiles. 3, 1-9.

(32) IGNATIEFF (V.), 1941 - Determination and behaviour of ferrous iron in soils. Soil Sci. 51, 249-256.

(33) ISLAM (M.A.), ELAHI (M.A.), 1954 - Reversion of ferric iron to ferrous iron under water-logged conditions and its relation to available phosphorus. J. Agric. Sci. 45, 1-2.

(34) JEFFERY (J.W.O.), 1960 - Iron and the Eh of water-logged soils with particular reference to paddy. J. Soil Sci. 11, 1, 140-148.

(35) KALAKUTSKII (L.V.), 1959 - Le rôle des microorganismes dans la réduction du fer du sol. Nauk. Dokl. Vyssch.Skoly. 1, 225-229.

(36) KAMURA (T.) TAKAI (Y.), 1960 - The transformation of iron compounds in the paddy soils. III The role of microorganisms in the reduction process of ferric iron. J. Sci. Soil Man (Japon) 31, 499-502.

(37) LECREQ (A.), 1953 - Un cas d'altération des eaux souterraines par l'oxydation des pyrites. Eaux. 40, 56-57.

(38) LOSSAINT (P.), 1958 - Sur le pouvoir complexant vis-à-vis du fer ferrique et du fer ferreux des extraits de quelques litières forestières fraîches et décomposées. C.R.A.S, 247, 106-9.

(39) LOSSAINT (P.), 1959 - Etude expérimentale de la mobilisation du fer des sols sous l'influence de litières forestières. Ann. Agron. 369-414, 493-542.

(40) MATSUO (H.), GOTOH (S.), SAKURAI (T.), 1962 - Relations entre le potentiel d'oxydo-réduction du fer et les nitrates dans les sols de rizières. Bull. Kyushu Agric. Sta. 7, 326-333.

(41) Mc KEAGUE (J. A.), BENTLEY (C. F.), 1960 - The effect of drainage condition on redox potential, leàchate composition and morphological characteristics of a soil parent material studied on the laboratory. Canad. J. Soil Sci. 40, 121-129.

(42) MANDAL (L. N.), 1960 - Transformation of iron and manganese in water-logged rice soils. Soil Sci. 121-126.

(43) MERKLE (F. G.), 1958 - Oxidation-reduction processes in soils in "Bear, Chemistry of the Soils". p. 200 à 218.

(44) MORRISSON (C. G. T.), DOYNE (H. C.), 1914 - Ferrous iron in soils. J. Agric. Sci. 6, 97-101.

(45) MOORE (E. S.), MAYNARD (J. E.), 1919 - Solution, transportation and precipitation of iron and silica. Econ. Geol. 24, 272-303.

(46) MOTOMURA (S.), 1961 - Dissolution of iron compounds in soils by milk vetch extract. Soil Sc. Plant Nutr. (Jap.) 7, 8, 54-60.

(47) MOTOMURA (S.), 1962 - Effect of organic matters on the formation of ferrous iron in soils. Soil Sci. Plant Nutr. (Jap.) 8, 1, 20-29.

(48) NOVIKOV (P. M.), 1960 - Installation of constant electrodes for studying the dynamics of oxidation-reduction conditions in soils. Pochvov 5, 113-114.

(49) OSHUGI (S.), 1935 - An acid soil of peculiar behavior. CR. 3° Conf. Intern. Sci. Sol. 1, 72-73.

(50) PEARSALL (W. H.), 1950 - The investigation of wet soils and its agricultural implications. Emp. J. Exp. Agric. 18, 289-298.

(51) PEARSALL (W. H.), MORTIMER (C. H.), 1939 - Oxidation and reduction potentials in water logged soils natural waters and muds. J. Ecol. 27, 483-501.

(52) POCHON (J.), de BARJAC (H.), 1954 - Une nouvelle espèce de *Spirovibrio*. *(Sp. ferroxydans)*. C.R.A.S, 238, 627-628.

(53) POCHON (J.), de BARJAC (H.), 1958 - Traité de microbiologie des sols. Applications agronomiques. Dunod, Paris, 685 p.

(54) PONOMAREVA (V. V.), 1949 - Interaction of the group of crenic and apocrenic acids (fulvic acids) with the hydroxide of bases. Pochvov. 638-651.

(55) PUÜSTJÄRVI (V.), 1952 - The precipitation of iron in peat soils. Acta Agral. Fenn. 78, 1, 72 p.

(56) QUISPEL (A.), 1947 - Measurement of oxidation-reduction potentials of normal and inundated soils. Soil Sci. 63, 4, 265-276.

(57) QUISPEL (A.), HARMSEN (G. W.), OTZEN (D.), 1952 - Contribution to the chemical and bacteriological oxidation of pyrites in soil. Plant and soil. 4, 43-55.

(58) REIFENBERG (A.), 1935 - Soil formation in the mediterranean. CR. 3° Conf. Intern. Sci. Sol 6, 306-309.

(59) ROBERTS (J. L.), 1947 - Reduction of ferric hydroxide by strains of *Bacillus polymyxa*. Soil Sc. 63, 2, 135-140.

(60) ROBINSON (G. W.), 1949 - Soils. Their origin, constitution, classification. Th. Murby and sons. London, 573 p.

(61) SCHNITZER (M.), 1954 - Mobilization of iron in podzol soils by aqueous leaf extracts. Chem. Ind. 45.

(62) SCHNITZER (M.), 1959 - Interaction of iron with rainfall leachates. J. Soil Sci. 10, 2, 300 - 308.

(63) SERDOBOLSKII (I.P.), 1950 - Oxidation-reduction and alkaline-acid conditions for gley-formation. Trudy Pochvov. Inst. Dokuch. 31, 73-81.

(64) SERDOBOLSKII (I. P.), SHAVRYGIN (P. I.) 1950 - Oxidation-reduction conditions of solontchak meadow soils of the Fergan Valley. Trudy Pochvov. Inst. Dokuch. 31, 82-90.

(65) SHIORI (M.), 1954 - On the reaction of paddy field soil. J. Sci. Soil Man (Jap) 9, 46-48.

(66) SPEK (Van Der J.), 1950 - Cats'clays. Veral. Landbouw. Ondezook 56, 2, 40.

(67) SMIRNOVA (K. M.), GLEBOVA (G. I.), 1958 - Content of mobile compounds in podzolic soils of the Moscow region. Soviet soil Sci. 857-862.

(68) STARKEY (R. L.), WRIGHT (K. M.), 1945 - Anaerobic corrosion of iron in soils. Report Amer. Gaz Ass. Iron corrosion research Fellowship New-York.

(69) TING (C. P.), YU (T. J.), 1958 - Oxidation-reduction processes in paddy soils. IV The activities of iron and manganese in paddy soils derived from red earth. Acta Pedol. Sin. 6, 99-107.

(70) TURC (L.), 1958 - Influence de la fermentation d'une litière végétale sur la dynamique du fer dans un sol en place. C.R.A.S, 247, 1639-42.

(71) VERIGINA (K. V.), 1950 - Processes of the movement and accumulation of iron during soil formation. Trudy Pochv. Inst. Dokuch. 34, 190-201.

(72) VERIGINA (K. V.), 1953 - Characteristics of the processes of gleying in soils. Trudy Pochv. Inst. Dokuchaev. 41, 198-252.

(73) WILLIS (L. S.), PILAND (J. R.), 1936 - Function of copper in soils and its relation to the availability of iron and manganese. J. Agric. Res. 52, 467-476.

(74) YARKOV (S. P.), KULAKOV (E. V.), KAURICHEV (I. S.), 1950 - The formation of ferrous iron and pecularities of the phosphate regime in sod podzolic soils. Pochvov. 466-475.

CHAPITRE 8

RELATION ENTRE LE FER, LA MATIÈRE ORGANIQUE ET L'ARGILE

INTRODUCTION. - LE COMPLEXE ARGILO-HUMIQUE

Il est connu depuis longtemps que l'humus(*) et l'argile(**) du sol constituent un ensemble appelé complexe argilo-humique. Ce complexe a fait l'objet d'études nombreuses depuis que SCHLOESING (49), dès 1902, avait constaté la fixation de l'argile par l'humus ; en particulier par MATTSON (41, 42, 43) TIULYN (55) SIDERI(***), MYERS(***), BRYDON et SOWDEN (14) etc.

La nature précise de ce complexe a été difficile à établir, car on connaissait mal la constitution de l'argile et de l'humus et les types de liaisons entre ces deux fractions. En ce qui concerne la matière minérale, MATTSON (41) estimait que l'argile était constituée de gels colloïdaux de signe contraire, précipités au voisinage du point isoélectrique. Ce point de vue était partagé par PURI et ses collaborateurs (46) qui constataient que les propriétés des mélanges de silicates de fer et alumine étaient les mêmes que celles des colloïdes du sol. La découverte de la nature cristalline des minéraux argileux a amené MATTSON (43) à modifier quelque peu sa façon de voir. Il admit alors une double nature de l'argile : un noyau cristallin mis en évidence par les rayons X et enveloppe extérieure amorphe, non justiciable des rayons X, mais siège des propriétés du sol. A l'heure actuelle, la mise en oeuvre des moyens d'analyse moderne (analyse thermique, diffraction des rayons X, microscopie électronique) permet de conclure que, si les minéraux argileux sont cristallisés, il existe une proportion souvent notable de produits colloïdaux (allophane, hydroxydes divers).

La matière organique a été longtemps mal connue. Cependant, des progrès substantiels ont été effectués ces dernières années grâce aux importants travaux des chercheurs russes: Mmes ALEXANDROVA, (1 à 5), et KONONOVA, (35), allemands : FLAIG, (22) et ses collaborateurs, si bien qu'on a pu proposer des modèles structuraux pour l'humus. Toutefois, beaucoup reste à faire encore dans ce domaine.

En ce qui concerne la nature des liaisons, les avis sont encore partagés : liaisons chimiques par ponts métalliques ou forces de van der Waals. Il est impossible, en effet, de séparer un des constituants sans détruire les autres.

L'étude de la littérature, très abondante sur ce complexe argilo-humique, ne permet malheureusement pas de conclure que le problème est tranché. Aussi pour essayer d'y voir clair, l'on examinera successivement les problèmes de liaisons entre le fer et la matière organique, le fer et l'argile et, pour finir, on examinera ceux qui peuvent exister entre le fer d'une part, et l'humus et l'argile d'autre part.

(*) Il faut entendre par "humus", les produits de transformation de la matière organique dans le sol.

(**) Il s'agit de la fraction minérale colloïdale du sol.

(***) Cf. Chapitre 11, p. 126 et 127.

1. - LES LIAISONS FER - HUMUS

Depuis le début de cet exposé, et à différentes reprises dans plusieurs chapitres, il a été montré combien l'existence d'ions ferriques était peu probable, et que l'existence d'ions ferreux était limitée à des conditions très spéciales. Par conséquent, les relations entre la matière organique et le fer, lorsqu'elles existent, ne peuvent prendre la forme saline qu'on serait en droit d'attendre d'un anion présentant de nombreux caractères acidoïdes et d'un métal qui ne peut être séparé de ses combinaisons par voie d'échange. Il est possible, toutefois d'envisager des liaisons hydroxylée.

Le fer forme, avec la matière organique du sol, des combinaisons appelées *complexes* si les donneurs d'électrons sont indépendants les uns des autres et *chélates* si les donneurs d'électrons sont reliés entre eux par des ponts. Dans les deux cas, le fer ne réagit plus sous forme d'ion, mais est incorporé à un anion. Ceci avait déjà été vu par SMYTHE et SCHMIDT(*) en 1930 et par HORNER, BURK et HOOVER (29) en 1934.

Mise en evidence des complexes. Elle peut se faire de deux manières :

a) de manière directe en montrant que les combinaisons envisagées existent dans le sol,

b) de manière indirecte en constituant, par voie synthétique, des combinaisons dont le comportement est analogue à celui que l'on observe dans le sol.

1 - Mise en évidence directe.

BREMNER, HEINTZE, MANN, LEES etc. (9, 10, 11) extraient le sol avec des sels d'hydroxyacides et constatent qu'on dissout à la fois de la matière organique et des métaux. Ils supposent que, dans le sol, une partie des métaux est combinée avec une partie de la matière organique sous forme de complexe de coordination, et que ces métaux peuvent être déplacés par une sorte de réaction d'échange par des ions susceptibles de donner avec eux un nouveau complexe. En traitant le sol avec du pyrophosphate de sodium, ils ont extrait à la fois des métaux et de la matière organique. Des résultats analogues peuvent être obtenus avec les sols sodiques ou ammoniacaux d'acides susceptibles de donner avec le fer des complexes : acides fluorhydrique, citrique, salicylique, oxalique, etc.. (Cf. MARTIN & REEVE (40).

SCHNITZER et al. (50), CHAMINADE (14), ALEXANDROVA (1, 2, 3, 4), pour extraire, à la fois matière organique et métaux, ont utilisé ce genre de réactifs. KAURICHEV et al. (30 à 32) ont utilisé l'électrodialyse pour étudier les composés ferro-organiques des sols à gley. Ils estiment que plus de 90 % du fer est impliqué dans des complexes fer-humus. La matière organique est composée surtout de polysaccharides, polyphénols, amino-acides, etc.. KAURICHEV et NOZDRUNOVA (31) estiment que 85 à 98 % du fer des solutions du sol des sols podzoliques est complexé par la matière organique (au printemps et en automne). DUCHAUFOUR (20) en traitant le sol par l'eau oxygénée détruit les complexes humus-fer, et met le fer en liberté. DUCHAUFOUR (21) extrait le sol avec des solutions de pyrophosphate de soude additionnée ou non de chlorure de sodium. Il obtient ainsi les acides humiques bruns et gris, auxquels sont liés des quantités variables de fer, sous une forme non ionique.

SCHNITZER, SHEARER et WRIGHT (50) traitant le sol au pyrophosphate de sodium, dialysent la solution, et traitent le produit obtenu par l'eau oxygénée. Ils obtiennent les résultats suivants : la matière minérale est constituée pour 70 % d'argile (en majorité d'illite) et 30 % d'hydroxydes, constitués de

76 % de Fe_2O_3

12 % de Al_2O_3

8 % de MgO

4 % de CaO

(*) Cf. Chapitre 1, p. 10.

L'examen dans l'infra-rouge de la fraction dialysée a montré que les groupements COOH et OH de la matière organique étaient associés à des métaux.

On pourrait multiplier des exemples de ce genre pour appuyer la thèse des complexes fer-humus.

2 - Mise en évidence indirecte.

Les chercheurs comme BETREMIEUX et HENIN(*) BLOOMFIELD(*) ISLAM et ELAHI(*), MANDAL(*) MOTOMURA(*) qui par leurs études de pédologie expérimentale ont réalisé la migration du fer ont certainement créé des complexes artificiels du même genre que ceux qui existent dans la nature. Ils n'ont pas cherché à faire la part entre complexe et chélate.

De nombreux autres chercheurs ont étudié l'action de chélates sur des métaux alcalino-terreux, et d'autres métaux bivalents tels que Ni, Co, Cu, Mn et avec fer et aluminium. D'autres, avec l'aide de chélates, essaient de reproduire "in vitro" les processus pédologiques. Dans ces essais, les chélates sont généralement des acides aminés (EDTA, glycine, etc.).

KONONOVA et TITOVA (36), SCHATZ et al (48) pensent que dès le début de l'attaque des roches et des minéraux, des sequestrants interviennent. SCHATZ a réalisé des essais où il met en présence des roches broyées avec des solutions d'acides organiques tels que citrique, salicylique, susceptibles de former avec les métaux des chélates. Ces produits, solubles et résistant à des variations assez fortes de pH, doivent d'après ces auteurs exister dans la nature. De nombreuses déterminations déjà anciennes ont mis en évidence l'existence d'acides-alcools ou acides-phénols analogues à ceux qui sont expérimentés. BECKWITH (7), BROADBENT et OTT (13), HIMES et BARBER (28) etc. préparent des combinaisons avec, d'une part des matières organiques extraites du sol, d'autre part des métaux bivalents (Cu, Zu, Ni, etc.).

Ils constatent que la titration d'un acide organique aminé (glycine qu'on trouve dans le sol) est modifiée par la présence d'un métal bivalent qui abaisse notablement le pH.

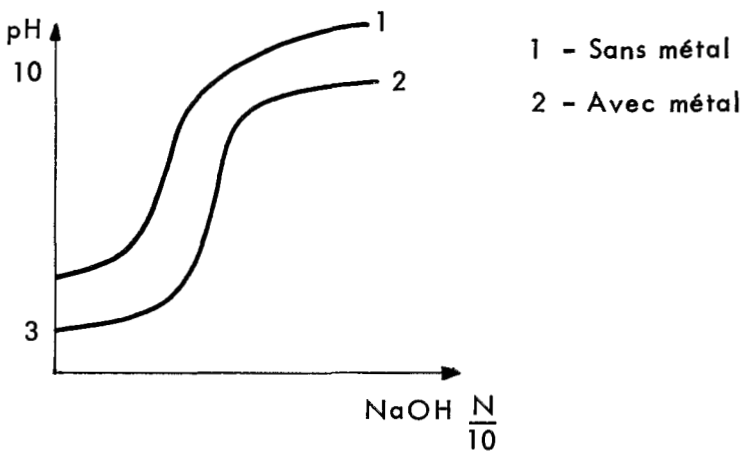
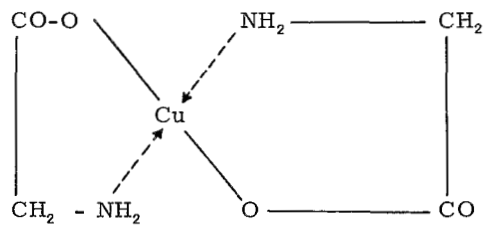


Figure 21 - Titration d'un acide organique aminé.

(*) Cf. Chapitre 7, p. 84.

La réaction serait la suivante :

$Cu^{2+} + 2\ NH^{3+} - CH^{2} - CO^{2-}$



Tous ces auteurs estiment que les complexes dans lesquels sont engagés ces métaux sont des chélates. Lorsqu'on détruit la matière organique ou qu'on méthyle les groupements -COOH, le pouvoir complexant disparait. KHANNA et STEVENSON (33) obtiennent également des complexes, mais estiment que la teneur en chélate est faible. MORTENSEN (43) faisant le point en 1963 de la question des liaisons entre la matière organique du sol et des métaux, retient que l'on peut avoir échange d'ions, adsorption, chélation, coagulation et peptisation, et que l'on sait encore assez peu de choses sur les ligands des constituants de la matière organique.

2. - LES LIAISONS FER - ARGILE

Il ne semble pas que les relations entre les hydroxydes de fer et les minéraux argileux aient été étudiées par beaucoup de chercheurs depuis BARBIER en 1938, jusqu'à une époque assez récente. DHOORE(*) en 1949 et 1954 a envisagé le problème dans son ensemble d'une part, et dans le cas d'accumulation dans les sols tropicaux d'autre part. FRIPIAT et ses collaborateurs : Melle GASTUCHE, COUVREUR, ont ensuite examiné en détail quelques problèmes posés par les relations entre les hydroxydes et la kaolinite.

Ces études ont été rendues possibles par une connaissance toujours améliorée de la nature des corps en présence, et par l'utilisation de techniques particulières telles que : l'extraction des formes de fer libre, la mesure des surfaces spécifiques (BET, HENDRICKS-DYAL), analyse thermique différentielle, microscopie électronique, etc..

2. 1 - Conditions de fixation du fer sur l'argile.

BARBIER (6) a montré depuis longtemps que le fer était susceptible de se fixer sur l'argile. Si l'on ajoute une solution de fer à une suspension d'argile, le fer se fixe quantitativement sur l'argile. Il y a partage du fer entre les phases solide et liquide, lorsque :

1. L'argile ayant fixé une quantité trop forte de fer est devenue électro-positive.
2. L'hydrate ferrique est lui-même électro-négatif (par complexation).

La migration du fer ne peut avoir lieu lorsque le complexe fer-argile demeure électro-négatif. Il faut donc que toutes les positions d'échange n'aient pas été bloquées par le fer, et que l'ensemble fer-argile ne soit pas devenu électro-positif par excès de fer. La migration du complexe sera entravée par la présence d'ions positifs (Ca^{2+} par exemple) dans les solutions du sol mais non par le pH.

LUTZ (38) a étudié quelques propriétés des suspensions de bentonites modifiées par le fer. Il a constaté que lorsqu'on fait réagir du chlorure ferrique sur une suspension de bentonite, l'adsorption n'est pas quantitative ; le fer est un agent floculant plus important que H Ca ou Mg ; le fer provoque une diminution de l'hydratation, une augmentation de la capacité d'échange d'anions, une augmentation de l'aération et de la perméabilité.

(*) Cf. Chapitre 9, p. 101

Les travaux de FRIPIAT et ses collaborateurs (18, 23 à 26) ont porté sur trois formes d'hydroxydes de fer : goethite, lépidocrocite, gels amorphes, et sur deux kaolinites du Congo. Ils ont abouti aux conclusions suivantes :

1. Les hydroxydes de fer qui recouvrent les cristallites argileux peuvent se présenter sous deux formes très différentes.

Dans le premier cas, les produits ferrugineux s'étalent régulièrement sur les surfaces a b de la kaolinite se présentant sous forme de pseudo-hexagones empilés suivant l'axe c. La surface spécifique augmente jusqu'à une teneur en Fe_2O_3 de l'ordre de 12 % ; au-delà, il se forme des microconcrétions d'oxydes purs. Les surfaces sont donc entièrement saturées.

Dans le deuxième cas, on a des agrégats désordonnés, irréguliers et poreux. La surface spécifique croît linéairement en fonction de la teneur en oxydes. Il n'y a pas de saturation des surfaces des cristallites. Les surfaces adsorbantes sont dues aux oxydes de fer.

2. Les caractéristiques évoquées ci-dessus sont dûes à la nature du minéral argileux. Si l'argile est saturée par des cations, les complexes kaolinite-hydroxydes de fer sont compacts, ordonnés, non poreux. La capacité de saturation est limitée. Par contre, avec une kaolinite - H, on a un complexe à structure désordonnée, poreuse, à capacité d'adsorption indéfinie d'oxyde.

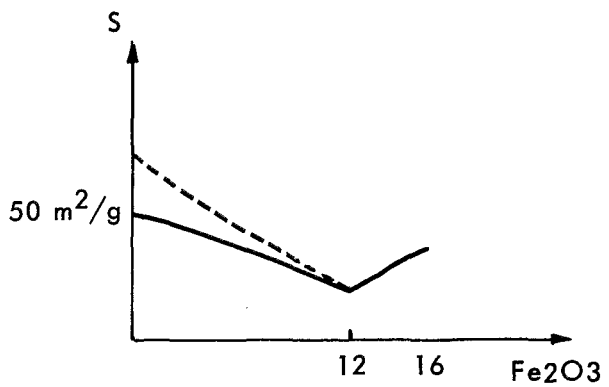


Figure 22 - Variation de la surface spécifique en fonction de la teneur en oxyde de fer.

En opérant par voie synthétique, FRIPIAT et al (25, 26) ont constaté qu'une argile qui avait subi un traitement neutre (aux fins de déferrification) donnait avec les hydroxydes de fer des complexes ordonnés, tandis que celles qui avaient subi un traitement acide donnaient au contraire des complexes désordonnés.

Par des voies assez différentes, MAC LAUGHLIN (39) en étudiant les teneurs en fer d'argiles et de limons, aboutit à la conclusion que le fer s'y trouve sous deux formes différentes. L'une facilement soluble, l'autre difficilement soluble (par la méthode DION).

TOTH (54) étudiant le comportement d'argiles déferrifiées, constate que, pendant l'électrodialyse, les produits déferrifiés perdent davantage de silice et de sesquioxydes, et qu'il y a abaissement du pH ; par contre, il n'y a pas de changement de la capacité d'échange à pH 7, de diminution de l'adsorption des phosphates. Les courbes de neutralisation sont peu différentes mais le pouvoir tampon est plus faible. NYE (46) constate que, dans le sol qu'il étudie, le pourcentage de fer de l'argile est à peu près constant et que l'"adhérence" du fer à l'argile est suffisamment forte pour qu'il n'y ait pas de lessivage à mesure que le sol migre le long des pentes. Ce n'est pas le cas des concrétions qui, elles, se dissolvent à mesure qu'elles progressent le long des pentes.

2.2 - Nature des liaisons entre hydroxydes et argiles.

Au cours du précédent paragraphe, on a pu constater l'existence de complexes kaolinite-hydroxydes de deux sortes. Il parait maintenant intéressant d'évoquer "comment" les hydroxydes sont reliés aux argiles, quel mode de liaison peut exister entre la surface ou la tranche des cristallites et le fer.

FRIPIAT et GASTUCHE (26) ont évoqué ce problème dans leur étude, et l'ont repris ultérieurement. Si le feuillet de kaolinite est électriquement neutre (les charges positives et négatives se compensent exactement dans le feuillet), les possibilités d'échange n'existent que sur les tranches des pseudo-hexagones garnies d'hydroxyles qualifiés d'acidoïdes. En milieu acide, ces OH réagiront avec Fe qui réunira les pseudo-hexagones par la tranche. On réalisera ainsi des agrégats désordonnés. Par contre, si le milieu est neutre, l'H sera remplacé par Na, et la place étant prise, il aura tendance à se placer près des OH des surfaces planes. GASTUCHE (27) a donné les précisions sur la structure des complexes ordonnés et désordonnés.

a) Structure ordonnée. Le fer se fixe sur la surface plane en petits paquets, au hasard, ce qui amène une augmentation de surface. A un moment donné, toute la surface est occupée par des oxydes de fer.

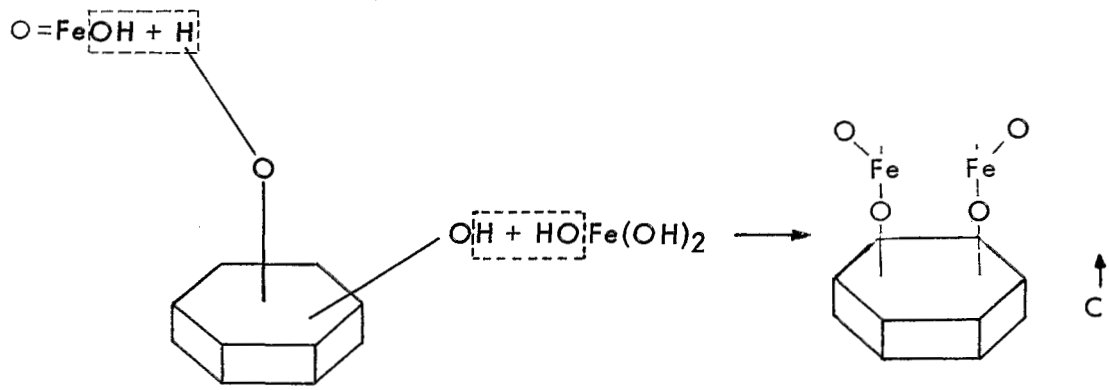


Figure 23 - Liaisons ordonnées entre les cristallites et le fer.

La surface spécifique est alors maximum. Les feuillets s'empilent suivant l'axe c. La surface diminue.

b) Structure désordonnée. Les hexagones sont reliés par la tranche par des ponts de Fe

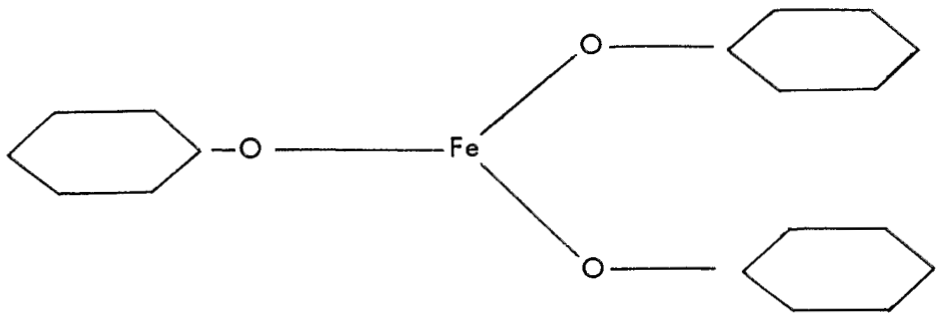
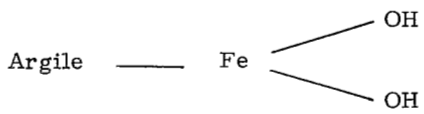


Figure 24 - Liaisons désordonnées entre les cristallites et le fer.

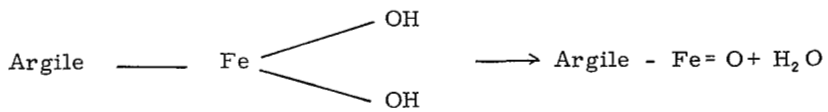
Ces édifices sont disposés sans ordre. L'augmentation de la surface est linéaire et très forte.

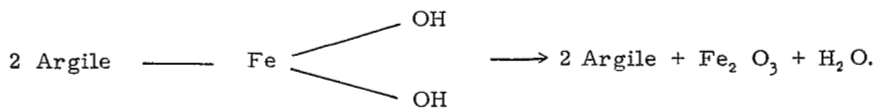
Aux U.S.A., différents chercheurs avaient étudié les liaisons Fer-argile : DION, BOWER et TRUOG en particulier. Pour DION (19) le fer dit libre bloque un certain nombre de positions d'échange du minéral argileux et l'enlèvement de ce fer libre augmente immédiatement la capacité d'échange. DION cite des cas où une augmentation de 50 % est notée. La teneur en argile s'élève en même temps.

A la surface de l'argile, dans un sol normalement aéré et drainé, il ne peut exister de Fe^{3+} ou Fe^{2+} à moins d'un pH très bas rarement réalisé. DION admet, après BOWER et TRUOG (12) l'existence d'un ion $Fe\ (OH)_2^+$ qui est fixé sur l'argile et bloque les positions d'échange. On a alors un produit du type

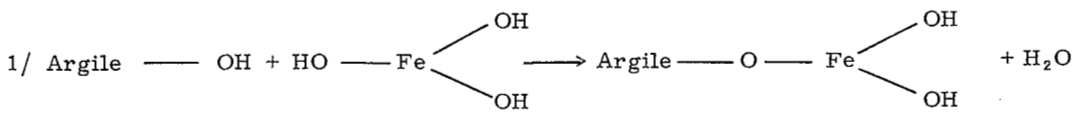


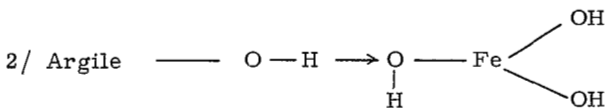
susceptible de se déshydrater.





En fait, la nature de la réaction des hydroxydes de fer avec la surface des argiles n'est pas encore connue avec certitude. Dans leur étude sur l'acétylation des surfaces kaoliniques, CLOOS et FRIPIAT (16) en faisant réagir du chlorure d'acétyle sur la kaolinite concluaient qu'il pouvait y avoir à la fois réaction chimique et ponts hydrogène entre les produits en présence. On aurait donc les deux possibilités :





L'examen de ces complexes dans l'infrarouge parait susceptible de donner des renseignements intéressants sur ces liaisons.

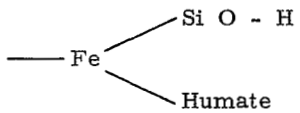
Tout récemment, KELLERMANN et TSYURUPA (32) estiment que les liens entre le fer et les minéraux du sol sont d'ordre chimique.

3. - LES LIAISONS ENTRE LE FER, LA MATIERE ORGANIQUE ET L'ARGILE

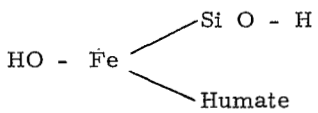
Les combinaisons fer-matière organique et fer-argile permettent de mieux comprendre les combinaisons qui peuvent exister entre le fer, la matière organique et l'argile en particulier, dans ce qu'on appelle le complexe argilo-humique qui est la partie la plus intéressante du sol et en même temps la plus difficile à bien connaître.

MATTSON (41) envisage dans les podzols deux types de complexes :

un complexe cationique :



un complexe isoélectrique :



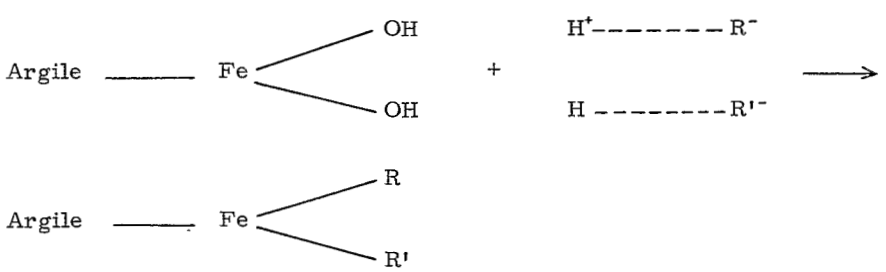
Les divers auteurs qui ont étudié cette question récemment n'ont pas tous la même façon de voir et les différents points de vue peuvent se ramener à deux :

- Pour les uns, les liaisons entre l'humus et l'argile se font par l'intermédiaire de ponts métalliques où Fe joue un rôle important.
- Pour les autres, il y a simple additivité et les liaisons se font par ponts hydrogène et forces de VAN DER WAALS.

3. 1 - **Liaisons argile-humus par ponts métalliques.**

Parmi les auteurs qui, nombreux, ont apporté des arguments en faveur de la théorie des ponts, citons DHOORE, SEN, KHAN, MUKHERJEE, BEUTELSPACHER, DA SILVA etc.. Leurs arguments sont assez variés et font appel à des déterminations très différentes.

DHOORE (17) présente le pont de la manière suivante : le complexe fer-argile est susceptible de réagir avec une molécule organique ou minérale pour donner un nouveau produit :



R et R' désignent des anions organiques ou minéraux dont la complexité peut être très grande.

MUKHERJEE (45) étudie la fixation de l'humus par l'argile et constate, entre autres choses, que l'argile-Ca fixe davantage d'humus que l'argile-H. Il estime donc que des liens de coordination relient l'argile et les radicaux OH et COOH de la matière organique par l'intermédiaire de Ca.

SEN (51) a préparé des sols d'humus et d'argile, les a mis en contact et a extrait ensuite l'humus avec une solution de carbonate de soude 0,5 N. En ajoutant des cations métalliques, il constate que la quantité d'acide humique extrait diminue considérablement. Par conséquent, il déduit que les ions métalliques (Fe et Al en particulier) jouent un rôle de pont. Il y a donc deux sortes de liens entre la matière organique et l'argile : l'un faible concerne des liaisons directes entre ces deux constituants, l'autre plus fort dans lequel intervient le métal donnant un complexe non extractible par la base.

SINGH (53), dans son étude des sols noirs tropicaux, conclut qu'il existe des complexes entre la matière organique et l'argile par l'intermédiaire de ponts constitués par Ca, Mg, Mn et Fe.

BEUTELSPACHER (8), après examen au microscope électronique, estime que l'humus ne peut se fixer sur l'argile sans fer.

DA SILVA (52) après des mesures de viscosité, est en faveur des ponts métalliques. La viscosité des produits obtenus avec des argiles Fe ou Al est plus forte que celle obtenue avec des argiles H. Cet auteur estime que les points de liaison sont les surfaces et les bords des cristallites dans le cas de kaolinite ou d'illite. Par contre, en ce qui concerne la montmorillonite, il y a pénétration entre les feuillets.

HEMAIDAN, WALLACE et LUNT (37, 56) ont étudié la fixation de chélates sur les colloïdes du sol. Dans le problème qui nous intéresse, le chélate (ici EDTA) peut être mis en parallèle avec la matière organique du sol. Ces auteurs partent de Fe EDTA et de kaolinite et montmorillonite.

1/ La lenteur des réactions indique qu'il ne s'agit pas de réactions d'échange.

2/ Ceci est confirmé par l'action de FNH_4 et Na Cl qui reste sans effet.

3/ Le complexe obtenu est détruit par la soude.

4/ La formule suggérée est : X - EDTA - Fe - O - argile où X est un cation ou H.

Le chélate ne se fixe pas sur les plans des cristallites, mais sur les tranches. On ne note pas d'expansion de la montmorillonite aux rayons X. Peu de variations de la capacité d'échange ne sont notées après la fixation.

3.2 - Liaisons argile-humus par ponts hydrogène et forces VAN DER WAALS.

A l'inverse des auteurs précédents, pour lesquels l'existence des ponts métalliques parait suffisamment établie, des chercheurs russes en particulier ALEXANDROVA et NAD (5) conçoivent le complexe argilo-humique sans ponts métalliques. Pour eux, les colloïdes humiques et minéraux (i.e. argiles) ne sont liés que par des forces de VAN DER WAALS ou par des ponts hydrogène.

Les colloïdes organo-minéraux du sol sont des mélanges de composition variable des substances suivantes très fortement dispersées :

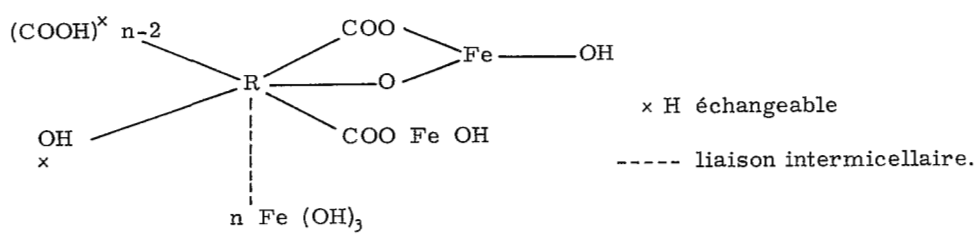
Substances humiques.

Substances minérales.

Dérivés humiques de Al et Fe.

Quelques-uns sont libres, d'autres adhèrent à la surface de particules plus grossières.

ALEXANDROVA et NAD ont proposé le schéma général suivant pour représenter la combinaison des matières humiques avec le fer.



En mettant en présence un humate de fer, ainsi représenté, et une argile Ca ou Na (extraite de chernozem), ALEXANDROVA et NAD obtiennent les résultats suivants :

- la capacité d'échange de l'humus et celle de l'argile sont parfaitement additives, ce qui ne devrait pas être le cas s'il y avait réaction entre l'humus et l'argile.

- l'isotherme d'adsorption de vapeur d'eau était abaissée lorsqu'on mettait en présence humus et argile. Ceci confirmerait la thèse des auteurs qu'il y a réduction de la surface spécifique par fixation d'humus sur l'argile.

Il n'y a donc pas combinaison au sens chimique, mais simple addition et mélange. La dessication suffit à faire adhérer l'humus à l'argile.

4. - RESUME ET CONCLUSIONS

Les liaisons fer-humus sont très probablement du type complexe de coordination et même chélate. De celà, on a des preuves directes : remplacement des complexants par d'autres, destruction du complexe permettant d'obtenir le métal ; des preuves indirectes obtenues en essayant de reconstituer les conditions de la nature. Toutefois, si l'existence des chélates paraît aller de soi, les preuves de leur existence n'ont pu encore être accumulées.

Les liaisons fer-argile sont d'un type différent. Les hydroxydes peuvent couvrir les argiles et faire corps avec celles-ci jusqu'à une certaine limite au-delà de laquelle, il y a individualisation en grains séparés. On peut avoir des agrégats ordonnés et réguliers ou bien des produits désordonnés, poreux, distinguables au cours de la dissolution du fer et de la mesure de la surface spécifique. Différents modes de liaison peuvent être envisagés entre les surfaces planes des cristallites (structures ordonnées) ou entre leurs tranches (structures désordonnées). Si on peut admettre une véritable réaction chimique entre les hydroxydes et l'argile, il semble que les ponts hydrogène soient tout aussi valables.

Pour ce qui est des liaisons humus-argile, deux conceptions sont en présence. La première envisage l'existence de ponts métalliques entre l'humus et l'argile. La seconde ne peut y voir que des ponts hydrogènes et des forces de VAN DER WAALS.

Sans doute, différents modes de liaison sont-ils possibles simultanément et l'argumentation présentée à l'appui des divers point de vue n'est-elle pas toujours entièrement convaincante (par exemple, lorsqu'on met en présence un acide humique et une argile H, on ne voit pas bien pourquoi une réaction chimique aurait lieu et la capacité d'échange ne serait pas additive).

Aussi doit-on avoir probablement :

- complexation et même chélation du fer par la matière organique.

- adsorption des hydroxydes sur les surfaces des argiles avec fixation par ponts d'hydrogène ; réaction partielle au niveau des positions d'échange.

- adsorption des humates sur les surfaces des micelles et réaction avec complexation du fer au niveau des positions d'échange.

Ici encore, l'adsorption dans l'infrarouge doit être susceptible de donner des renseignements intéressants.

BIBLIOGRAPHIE

(1) ALEXANDROVA (L. N.), 1954 - On the nature and properties of interaction products of humic acids and humates with sesquioxydes. Pochvov. 1, 14-29.

(2) ALEXANDROVA (L. N.), 1955 - On the nature of humus. Proceed. Lening. Agric. Inst. 9, 88-99.

(3) ALEXANDROVA (L. N.), 1958 - Organo-mineral colloids and methods of study. Pochvov. 10, 21-27.

(4) ALEXANDROVA (L. N.), 1960 - On the composition of humus substances and the nature of organo-mineral colloids in soils. C. R. 7 Intern. Conf. Soil Sci. 2, 74-81.

(5) ALEXANDROVA (L. N.), NAD (M.), 1958 - The nature of organo-mineral colloids and methods of their study. Pochvov. (trad. Angl.) 1100-1105.

(6) BARBIER (G.), 1938 - Conditions et modalités de fixation de l'hydrate de fer colloïdal par l'argile du sol. Ann. Agron. 8-34.

(7) BECKWITH (R. S.), 1955 - Metal complexes in soils. Aust. J. Agric. Res. 6, 5, 385-398.

(8) BEUTELSPACHER (H.), 1955 - The interaction of inorganic and organic colloids. Z. Pflanzernähr Düng. Bodenk. B 69, 1-3.

(9) BREMNER (J. M.), HEINTZE (S. G.), MANN (P. J. G.), LEES (H.), 1946 - Metallo-organic complexes in soils. Nature (London) 158, 4022, 790-1.

(10) BREMNER (J. M.), LEES (H.), 1949 - Studies on soil organic matter. II Extract of organic matter from soil by neutral reagents. J. Agric. Sci. 39, 274-279.

(11) BREMNER (J. M.), 1956 - Some soil organic matter problems. Soils and Fert. 19, 115-123.

(12) BOWER (C. A.), TRUOG (E.), 1940 - Base exchange capacity determination as influenced by the nature of cation employed and formation of basic exchange salts. Proc. Soil Sc. Soc. 5, 86-89.

(13) BROADBENT (F. E.), OTT (J. B.), 1957 - Soil organic matter metal complexes. Factors affecting retention of various cations. Soil Sci. 83, 6, 419-427.

(14) BRYDON (J. E.), SOWDEN (F. J.) 1959 - A study of the clay-humus complexes of chernozemic and podzolic soils. Canad. J. Soil Sc., 39, 136-143.

(15) CHAMINADE (R.), 1946 - Sur une méthode de dosage de l'humus dans les sols. Ann. Agron. 119-132.

(16) CLOOS (P.), FRIPIAT (J. J.), 1958 - L'acétylation de la kaolinite. Pédologie VIII, 13-24.

(17) DHOORE (J.), 1949 - Les composés du fer dans le sol. Bull. Agric. Congo Belge XL, 1, 66-86.

(18) DHOORE (J.), FRIPIAT (J. J.), GASTUCHE (M. C.), 1954 - Les argiles tropicales et leur oxyde de fer de recouvrement. C.R. 2° Conf. Intern. Sci. Sol p. 257.

(19) 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, 411-424.

(20) DUCHAUFOUR (Ph.), 1953 - Sur la solubilité du fer par la matière organique dans certains sols. Bull. A. F. E. S. 46, 7-13.

(21) DUCHAUFOUR (Ph.), 1963 - Note sur le rôle du fer dans les complexes argilo-humiques. C. R. A. S. 256, 12, 2657-61.

(22) FLAIG (W.), 1958 - Die Chemie organischen Stoffe in Boden und deren physiologischen Wirkung. Verhandl. II, und IV Komm. Bodenk. Gesell 2.

(23) FRIPIAT (J. J.), GASTUCHE (M. C.), 1952 - Quelques caractéristiques thermiques des complexes synthétiques kaolinite-oxydes de fer trivalent. Bull. Acad. Sc. Roy. Belgique 34, 890.

(24) FRIPIAT (J. J.), GASTUCHE (M. C.), COUVREUR (J.), 1953 - Complexes de la kaolinite avec les oxydes ferriques. Bull. Acad. Sc. Roy. Belgique. 39, 890-900.

(25) FRIPIAT (J. J.), GASTUCHE (M. C.), COUVREUR (J.), 1953 - Quelques caractéristiques thermiques des complexes synthétiques kaolinite-oxydes de fer trivalent. Bull. groupe franc. des argiles. V, 42-53.

(26) FRIPIAT (J. J.), GASTUCHE (M. C.), 1952 - Etude physico-chimique des surfaces des argiles. Les combinaisons de la kaolinite avec les oxydes de fer trivalent. Publ. INEAC n° 54, 60 p.

(27) GASTUCHE (M. C.), 1953 - Les combinaisons de la kaolinite avec les oxydes de fer trivalent. Pédologie 3, 20-29.

(28) HIMES (F. L.), BARBER (S. A.), 1957 - Chelating ability of soil organic matter. Proceed. Soil Sc. Soc. Amer. 21, 4, 368-372.

(29) HORNER (C. K.), BURK (D.), HOOVER (S. R.), 1934 - Preparation of humate iron and other humate metals. Plant Physiol. 9, 663.

(30) KAURICHEV (I. S.), KULAKOV (E. V.), NOZDRUNOVA (E. M.), 1958 - The formation and migration of ferro-organic compounds in soils. Pochvov. 12, 1-8.

(31) KAURICHEV (I. S.), KULAKOV (E. V.), NOZDRUNOVA (E. M.),. 1960 - The nature of complex ferro-organic compounds in soils. Dokl. Soviet Pochvoved 7 mezhdunarod Kang. Sved. Shtat. Ameriki. 137-143.

(32) KAURICHEV (I. S.), NOZDRUNOVA (E. M.), 1961 - Content in sesquioxides in soil solutions of podzolic and dernopodzolic soils. Dokl. S-Kh. Akad. Timirijazeva 71, 151-55.

(33) KELLERMANN (V. V.), TSYURUPA (I. G.), 1962 - The question of stability of the bond between ferrugineous films and minerals encountered in soils. Pochvov. I, 74-83.

(34) KHANNA (S. S.), STEVENSON (F. J.), 1962 - Metallo-organic complexes in soils. Potentiometric titration of some organic matter isolates in the presence of transition metals. Soil Sci. 93, 5, 298-305.

(35) KONONOVA (M. M.), 1962 - Soil organic matter. Pergamon press. London, 450 p.

(36) KONONOVA (M. M.), TITOVA (N. A.), 1961 - Use of paper electrophoresis for fractionation of the humic substances and studying their complex compounds with iron. Pochvov II, 81-88.

(37) LUNT (O. R.), HEMAIDAN (N.), WALLACE (A.), - Reactions of some polyamine polyacetate iron chelates in various soils. Proc. Soil Sci. Soc. Amer. 20, 2, 172-5.

(38) LUTZ (J. F.), 1938 - The effect of iron on some physico-chemical properties of bentonite suspensions. Proceed. Soil Sc. Soc. Amer. 1, 291-7.

(39) MAC LAUGHLIN (R. J. W.), 1954 - Iron and titanium oxides in clays and silts. Geochem. Cosmoch. Acta. 5, 85-96.

(40) MARTIN (A. E.), REEVE (R.), 1955 - Extraction of organic matter from podzolic B horizon with organic reagents. Chem. Ind. 356.

(41) MATTSON (S.) et différ. Collab, 1930 à 1935 - The laws of colloidal beheaviour. Soil Sci. 30, 459-495 ; 31, 57-77 ; 34, 209-239 ; 39, 161-165.

(42) MATTSON (S.) 1935 - The pH and base saturation of the podzol profils. C. R. 3e conf. Intern. Sc. Sol. 1, 67-70.

(43) MATTSON (S.), 1938 - Constitution of the pedosphere. Ann. Roy. Agr. Coll. Sweden, 5, 261-276.

(44) MORTENSEN (J. L. L.), 1963 - Complexing of metals by soil organic matter. Proc. Soil Sc. Soc. Amer. 27, 2, 179-186.

(45) MUKHERJEE (H.), 1956 - Studies on the nature of humus and clay-humus complex. J. Ind. Chem. soc. 33, 744-749.

(46) NYE (P. H.), 1955 - Laboratory studies on the development of a typical catena of granitic gneiss. J. Soil Sc. 6, 1, 63-72.

(47) PURI (A. N.), RAT (B.), VERMA (R. P.), 1944 - Physico- chemical properties of ferro-alumino silicates as allied to soils. Soil Sci. 44, 209-224.

(48) SCHATZ (A.), 1954 - Chelation as a biological weathering factor. Proc. Penn. Acad. Sc. 28, 44-51.

(49) SCHLOESING (T), 1876 - C. R. A. S. 82, 1105-1108.

(50) SCHNITZER (M.), SHEARER (D.A.), WRIGHT (J.R.), 1959 - A study in infra-red of high molecular weight organic matter extracted by various reagents from a podzolic B horizon. Soil. Sci. 87, 5, 252-7.

(51) SEN (B.C.), 1961 - Adsorption of humic acids on H clays and the role of metal cations in humus adsorption. J. Ind. Chem. Soc. 37, 793-7.

(52) SILVA (da J.A.F.), 1961 - Physico-chemical behaviour and properties of clay-organic complexes. 1 p. (résumé d'un document communiqué par l'auteur).

(53) SINGH (S.), 1956 - Clay-organic matter complexes in black soils. J. Soil Sc. 7, 1, 43-58.

(54) TOTH (S.J.), 1939 - The effect of iron oxide removal on some properties of soil colloids. Soil Sc. 48, 385-401.

(55) TYULYN (A.Th.), 1938 - Soil organo-mineral gels. Soil Sci. 45, 343-357.

(56) WALLACE (A.), LUNT (O.R.), 1957 - Reactions of some iron, zinc and manganese chelates in various soils. Proceed soil Sci. Soc. Amer. 20, 4, 479-482.

CHAPITRE 9

L'IMMOBILISATION DU FER DANS LE SOL

INTRODUCTION

Le chapitre 7 a permis de voir comment le fer peut passer en solution, le plus souvent après réduction et/ou complexage. Dans le chapitre 8, ont été examinées les combinaisons, plus ou moins durables, que le fer pouvait réaliser avec la matière organique et avec l'argile du sol.

Au cours de ce chapitre, l'on examinera comment le fer peut "se figer" dans le sol et comment il peut prendre des formes qui, pour un temps, lui retirent toute possibilité de mouvement. Cette immobilisation du fer se produit de manière importante dans les sols tropicaux, aussi est-ce surtout à eux qu'il sera fait allusion dans les pages qui suivent. Il reste bien évident que les sols des pays tempérés ne sont pas exempts de ces processus.

Trois parties seront distinguées dans ce chapitre :

1/ L'accumulation des produits ferrugineux dans le sol.

2/ Le concrétionnement des produits ferrugineux.

3/ Le cuirassement de ces produits.

Auparavant, quelques précisions sont nécessaires sur le sens précis à donner aux termes utilisés (Cf. MAIGNIEN (25), p. 13 à 22).

- concrétion : noyau induré, formé en place, de forme le plus souvent sphérique ou tout au moins arrondie, et dépassant rarement 5 cm dans sa plus grande dimension ; il ne lui correspond pas une composition déterminée, mais elle est constituée le plus souvent de Fe_2O_3, Al_2O_3, TiO_2, MnO_2 et H_2O.

- amas concrétionné : "collection" indurée de taille beaucoup plus forte que la concrétion : 5 à 25 cm. La forme est très variable et peut présenter des protubérences plus ou moins arrondies.

- cuirasse : niveau induré d'un sol ; non entamable à la pelle, mais se cassant au marteau ;
  - . épaisseur : quelques décimètres à quelques mètres.
  - . étendue : quelques mètres carrés à quelques centaines de kilomètres carrés.
  - . morphologie : à la fois variable et caractéristiques : massive, pisolithique, scoriacée, vacuolaire, etc..
- carapace : niveau d'induration bien moindre, se coupant à la pioche.

La morphologie est encore proche de celle du sol dans lequel elle s'est développée.

Les termes de "latérite" et "bauxite" seront évités.

Le premier est dû à BUCHANAN. Toutefois, les acceptions qui lui ont été assignées par la suite ont été tellement variables avec en particulier confusion de l'induration et des autres processus, de formation du sol : ferrallitisation, ferrugination, etc., qu'il a été jugé préférable d'éviter de l'utiliser, malgré une excellente mise au point de PRESCOTT et PENDLETON (31).

Rappelons que PENDLETON et SHARASUVANA (30), se référant à BUCHANAN, définissaient la latérite "illuvial horizon, largely of iron oxides, with a slag-like cellular or pisolitic structure and of such a degree of hardness, that it may be quarried out and used for building construction". Cette définition a été modifiée par la suite et il n'est plus fait allusion à la possibilité d'utiliser le matériau à la construction.

Le terme de "bauxite" est un terme de mineur, et désigne un mélange d'hydroxydes naturels, suffisamment riche en Al_2O_3 pour être exploité (50 à 65 %) et ne renfermant que de faibles teneurs en Fe_2O_3 et SiO_2. Les minéraux sont le plus souvent gibbsite et böhmite (ce dernier minéral n'est pas un constituant habituel du sol(*). Toutefois, les relations de bauxite et latérite sont très étroites, bien que certains auteurs y voient deux produits résultant de deux processus de formation différente. (WAEGEMANS 40, 41).

Les termes de "nodule" et "croûte" sont réservés aux accumulations calcaires.

1. - L'ACCUMULATION DU FER (Oxydes et Hydroxydes) DANS LE SOL

L'accumulation des oxydes et hydroxydes de fer dans un horizon du sol résulte de processus très différents de celui de l'induration. Il existe des horizons à très fortes teneurs en fer (Cuba, Madagascar, Philippines), non durcis, tandis que l'on connaît des horizons indurés où les teneurs en fer sont médiocres.

1.1 - **Cette accumulation du fer** dans le sol a fait l'objet de travaux dont les plus importants sont ceux de DHOORE et MAIGNIEN. DHOORE (6, 7) a distingué deux modes :

- l'accumulation relative par exportation de produits autres que le fer (silice, bases).
- l'accumulation absolue par introduction dans le milieu de produits ferrugineux provenant soit de l'extérieur du sol, soit d'un autre horizon du sol.

Un horizon B de podzol est le siège d'une accumulation absolue par apport de fer de l'horizon A sus-jacent. Un horizon B de sol ferrallitique est le siège d'une accumulation relative par exportation d'un grand nombre de produits solubles (silice et bases). Il peut également être l'objet d'un enrichissement absolu par introduction dans l'horizon de fer apporté obliquement (MAIGNIEN 24, 25), SHERMAN (37, 38) ou bien par ascension capillaire (BURGESS et BEADLE)(**).

DHOORE (7) a distingué trois zones différentes : la zone de départ où le fer se sépare des minéraux primaires ; la zone de translation est celle à travers laquelle le fer migre ; la zone de réception est celle où aboutit le fer. Les zones de départ et de translation peuvent être situées très loin de la zone de réception. Dans un podzol, l'horizon B constitue une zone de réception. A l'accumulation peut succéder une induration pour former un "alios". Dans les sols des régions tropicales, l'accumulation est souvent également suivie d'induration. La zone de réception peut être argileuse : d'abord couverture de l'argile par le fer, suivie de la constitution de noyaux individualisés et concrétionnement (FRIPIAT, GASTUCHE) ; elle peut être également sableuse ou même caillouteuse.

1.2 - **La quantité** d'hydroxydes et oxydes disponibles, leur nature, présente une importance certaine dans la micromorphologie des sols, et en particulier ceux de la zone intertropicale étudiée, par KUBIENA (17, 21). Cet auteur a effectué de nombreux travaux sur ces sols des pays tempérés et, au cours des dernières années, a étudié ceux de divers pays tropicaux. Ses travaux, d'abord purement descriptifs, sont devenus qualitativement de plus en plus précis. Il est bon de se remémorer le sens des termes utilisés par KUBIENA (19).

(*) On connait également des bauxites à diaspore (U. R. S. S., U. S. A.).

(**) Cf. Chapitre 7, p. 80.

BRAUN ou ROT-LEHM désigne un sol riche en silice et fortement plastique. Les hydroxydes de fer sont dispersés ou grossièrement floculés et bien répartis dans tout le sol ; quelques petites concrétions sont visibles.

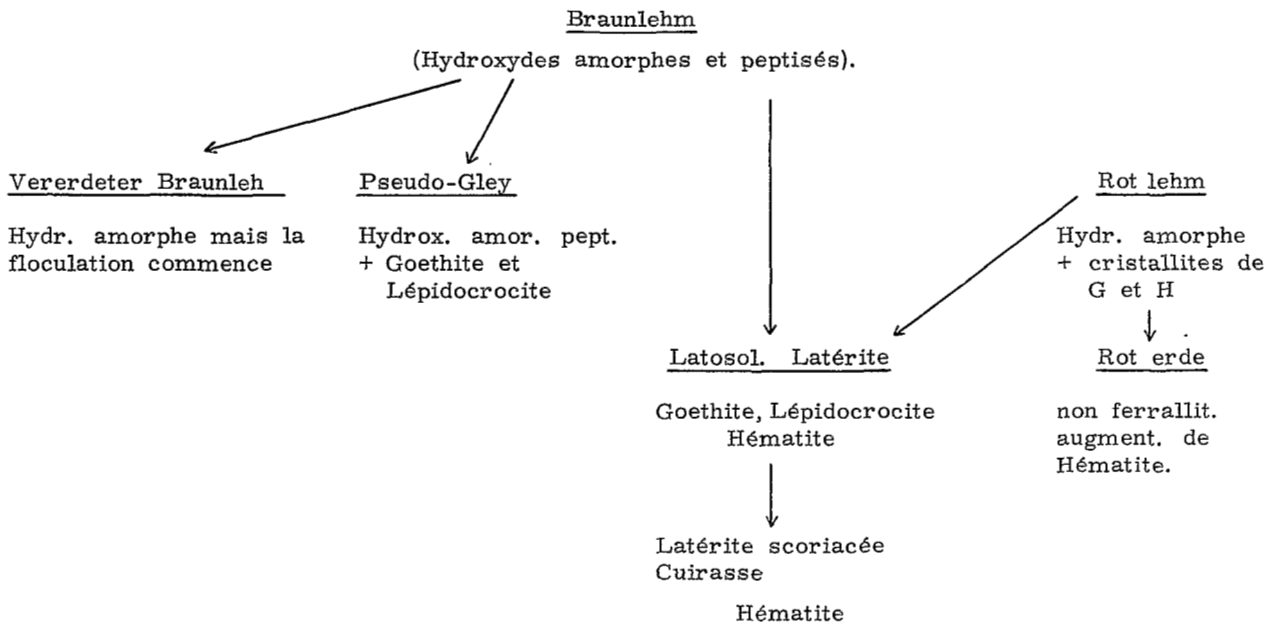
BRAUN ou ROT-ERDE désigne des sols non plastiques, pauvres en silice, mais riches en hydroxydes de fer et alumine. Ces sols sont les équivalents probables des sols friables de BENNET et de certains latosols de KELLOGG (16). Les hydroxydes sont floculés, mais ne forment pas de concrétions, et présentent de nombreux vides.

L'étude a porté sur la microstructure de sols de pays bordant le Golfe de Guinée (Guinée Espagnole, Cameroun Occidental, Nigéria, Ghana). Dans la plupart des cas, il s'agit de lehm et non d'erde. La plupart des échantillons examinés proviennent de la zone à climat équatorial à dominence de sols ferrallitiques jaunes. D'autres échantillons proviennent du Nord-Nigéria et du Nord-Ghana, et concernent des cuirasses. Il semble que les sols ferrallitiques rouges intermédiaires aient manqué à son investigation.

En Guinée Espagnole où les sols sont, par analogie avec ceux du Sud-Cameroun et du Nord-Gabon, des sols ferrallitiques jaunes, KUBIENA (20) a observé le passage du sol "normal" à la concrétion. Ce sol est caractérisé par :

- un fond fortement peptisé de couleur jaune, où la limonite est uniformément répartie.
- de petites concrétions de taille microscopique brun foncé, rondes, à surface lisse.

7 étapes entre le sol meuble et le sol durci sont décrites. Les galeries de vers ont une certaine importance au cours du processus. Il n'est pas noté de réduction ni de nappe phréatique ; le sol reste toutefois toujours humide, le vieillissement des gels et la cristallisation se produisent par "contraction" de la matière(*). KUBIENA (21) précise de la manière suivante la filiation des différents sols tropicaux à la lumière des renseignements fournis par l'étude des produits ferrugineux et la microstructure.



(*) Il est possible de concevoir un processus inverse ; le vieillissement des gels et la cristallisation, en expulsant l'eau excédentaire du réseau, déterminent la contraction de la matière.

Il semble que la microstructure telle que la préconise KUBIENA soit de nature à apporter des renseignements très valables sur les sols tropicaux. Les déterminations encore peu nombreuses devront être poursuivies sur de nombreux autres échantillons de sols qui auront été pédologiquement bien définis. Il parait tout à fait judicieux de joindre cette technique à celles qui sont énumérées au chapitre 4. Elle est toute indiquée pour étudier le concrétionnement et son apparition dans les sols tropicaux.

2. - LE CONCRETIONNEMENT

En première approximation, nous pouvons considérer que concrétionnement et cuirassement sont deux manifestations d'un même processus plus général.

En effet, tous deux portent sur un matériau identique enrichi en fer, aluminium, manganèse, titane, etc.. Mais concrétion (et amas concrétionné) ne présentent qu'un volume assez faible et sont localisés dans l'espace. Par contre, la cuirasse peut "emballer" concrétions et amas, son étendue est souvent considérable et elle finit par être un élément constitutif du paysage. Les concrétions sont connues à la fois dans les sols de la zone tempérée et ceux de la zone intertropicale.

2. 1 - **Les concrétions dans les sols de la zone tempérée.**

Elles sont rares dans les sols normalement drainés et aérés. Par contre, dans les sols à drainage médiocre (à gley ou pseudogley), on a pu en observer ; des teneurs notables en manganèse sont fréquentes.

DROSDOFF et NIKIFOROFF (8) décrivent des concrétions dans les horizons A surtout et B de sols dérivés de terrasses alluviales mal drainées de l'Orégon. Les concrétions ont un diamètre de 1 à 12 mm ; les plus petites ont les plus fortes teneurs en fer, et les plus faibles en manganèse ; dans les plus grosses, c'est l'inverse qu'on observe. Ces auteurs estiment que lors de l'engorgement du sol par l'eau, et sous l'action de microorganismes, Fe^{3+} est réduit en Fe^{2+} ; lors de l'aération du sol, oxydation et précipitation provoquent la formation de la concrétion qui ne présente pas de structure concentrique mais seulement une couche mince extérieure.

Sols	Auteurs	$Si\ O_2$ %	$Al_2\ O_3$ %	$Fe_2\ O_3$ %	$Mn\ O$ %	$Mn_3\ O_4$ %
Sols à pseudo-gley	D et N	46-63	12-16	8-18	0,4-4,0	
podzoliques	W	40-54	8-12	9-30		3-13
Sols à gley	S et S	61		20,7	3,1	
Sols à alcali	G			13-22		10,6-11,3

WINTERS (42) signale des concrétions dans les horizons supérieurs de sols podzoliques ; elles sont irrégulières, à tendance sphérique, de diamètre 0,05 à 10 mm. Les grosses concrétions sont plus riches en manganèse que les petites(*).

SCHRODER et SCHWERTMANN (35), HALLSWORTH et AHMAD (14), GEREI (12) signalent des concrétions dans des sols hydromorphes ou à alcalis. Les minéraux qui ont pu être identifiés sont la goethite (surtout) et l'hématite (un peu) ainsi que des produits non cristallisés. Ces concrétions dont les teneurs en fer sont assez modestes, renferment des teneurs notables en manganèse. Elles prennent naissance dans des sols où se succèdent des périodes réductrices et oxydantes, le passage du fer par le stade ferreux parait la règle, ainsi que les mouvements latéraux des solutions.

(*) NOVAK (V.) et PELISEK (J.) (28, 29) signalent également des concrétions ferrugineuses dans des podzols et sols hydromorphes de Moravie.

2.2 - Les concretions dans les sols de la zone intertropicale.

Les concrétions sont très largement répendues dans les sols de la zone intertropicale et sont un des éléments constitutifs très habituels des sols de la zone à climat équatorial et tropical humide. Il semble que leur présence soit beaucoup moins fréquente à partir de la zone sahélienne où les nodules calcaires prennent une certaine importance. Les concrétions sont bien connues dans les zones suivantes (entre autres) : Afrique Occidentale et Centrale, Madagascar, Nouvelle-Zélande, Hawaïi, etc..

Morphologie des concrétions (et amas concrétionnés). Les concrétions peuvent prendre des formes et dimensions très variables ; mais la plupart sont sphériques et leur diamètre va de quelques mm à 1 ou 2 cm. Elles sont rarement anguleuses. Leur couleur est rouge sombre à noir bleuté. Les amas sont nettement plus gros et de forme quelconque : souvent mamelonnés, parfois tubulaires, etc.. Il y a rarement de zone d'accroissement visible ; parfois une ou plusieurs couches d'un ou 2 mm à l'extérieur. Il s'agit parfois de la ferruginisation en bloc d'un matériau préexistant (argileux ou sableux), d'un fragment de roche altérée (pseudo-concrétion).

Localisation des concrétions. Ces concrétions se situent presque toujours dans les horizons B des sols, parfois dans l'horizon C. Dans les sols ferrallitiques rouges et jaunes, ces concrétions sont noyées dans la masse du sol, et il ne semble pas qu'il y ait un niveau préférentiel pour leur formation. Toutefois, elles sont tout de même plus fréquentes dans les deux premiers mètres du sol. BACHELIER, à Yaoundé, signale des concrétions à plusieurs mètres de profondeur. Dans les sols jaune sur rouge de l'Est de Madagascar, les concrétions sont concentrées dans l'horizon jaune (SEGALEN, 33). Dans les sols ferrugineux tropicaux, elles sont situées dans l'horizon B (MAIGNIEN, 26).

Composition des concrétions. Elle est forcément variable et dépend, dans une large mesure, du milieu dans lequel elle s'est formée. De toute façon, les teneurs en sesquioxydes sont beaucoup plus élevées que dans les sols des pays tempérés.

Voici, à titre d'exemple, les compositions de concrétions de sols dérivés de basalte et roche métamorphique.

		SiO_2%	Al_2O_3%	Fe_2O_3%	TiO_2 %
HAWAII (1) -	Sols ferrallit.	0,8-2,5	0-7,0	71 à 81	10-18
MADAGASCAR (2) -	sols ferr. trop.	12-18	9-19	52 - 58	0,3-2,6
"	sols ferrallit.	0-17	12-35	28 - 57	2,3-6,5
CAMEROUN (3)		12	12	35	0,8

(1) SHERMAN, TOM, FUJIMOTO (36, 37) - (2) SEGALEN (33, 34) - (3) BACHELIER (5).

SHERMAN et al (36) ont décrit aux Hawaïi des concrétions très riches en pyrolusite et titrent jusqu'à 45 % de MnO_2. De telles concrétions existent également à l'Ile Maurice ; elles sont très rares à Madagascar.

Nature des Constituants. Les constituants majeurs sont la goethite et l'hématite. La présence d'oxyde magnétique a également été signalée, en particulier par SHERMAN.

Genèse des concrétions. SHERMAN et KANEHIRO (38) ont proposé l'explication suivante, généralisable pour la formation des cuirasses aux Havaii. L'enrichissement en fer du sol est le résultat du déplacement latéral et oblique de solutions du sol le long des pentes des montagnes volcaniques de l'archipel. Le fer migre sous forme réduite. Dans la zone où l'alternance saisonnière est marquée, les solutions viennent en surface, le fer est réoxydé et précipité. Le durcissement autour d'un noyau s'opère pendant la période sèche.

Discussion de cette hypothèse.

a) Elle est très certainement valable pour un grand nombre de stations où un apport de fer provenant de zones plus élevées topographiquement est probable. Mais cet apport de fer "lointain" ne peut être retenu partout, et il est probable que de courtes migrations obliques, sinon latérales, sont seulement à envisager.

b) La transformation de Fe^{3+} en Fe^{2+} et sa réoxydation ultérieure paraît plausible aux Hawaii (où un peu de Fe^{2+} a été trouvé dans les concrétions). Mais la généralisation de cette hypothèse parait difficile. En effet, l'horizon B des sols ferrallitiques est toujours bien aéré et oxydant ; une phase réduite même en saison des pluies est difficile à concevoir. C'est également l'avis de KUBIENA (20 , 21). Un trajet relativement court du fer parait plus plausible. Pour BACHELIER (5), la zone de réduction de Fe^{3+} en Fe^{2+} se trouve située en profondeur. Pendant la saison sèche, les solutions du sol remontent ; lorsqu'elles atteignent la zone d'oxydation (qui peut être située à plusieurs mètres de profondeur), les concrétions se forment.

c) L'induration n'est pas dûe essentiellement à la sécheresse annuelle. En effet, dans les sols où la saison sèche est presque totalement absente, les concrétions restent abondantes. Dans ce cas, il reste à expliquer la cause de la précipitation. On peut invoquer une concentration partielle par la végétation, suivie de cristallisation.

3. - LE CUIRASSEMENT

Le phénomène d'induration est, dans le cas du cuirassement, non plus localisé à plusieurs points précis, mais concerne tout un horizon. L'ampleur du phénomène intéresse quelques centaines de mètres carrés comme quelques milliers de km^2. La cuirasse peut constituer un élément marquant du paysage (surtout quand elle a un certain âge) et être une gêne pour l'agriculture. De ce fait, elle a beaucoup attiré l'attention sur elle et on l'a étudiée depuis fort longtemps. Sans vouloir retracer ici l'historique de cette étude, je rappellerai brièvement que le premier observateur est BUCHANAN qui l'a décrite aux Indes pour la première fois, et l'a nommée "latérite". Il est bon de signaler que le matériau de BUCHANAN présentait des caractéristiques assez spéciales : il se taillait, se façonnait facilement et, séché à l'air, prenait la dureté de la brique et ceci, irréversiblement.

Après lui, de nombreux auteurs ont étudié ce matériau(*) (composition, aspect, genèse, etc.). Citons, parmi beaucoup d'autres : AUBERT, ERHART, FERMOR, HUMBERT, KELLOGG, LACROIX, MAIGNIEN, OLDHAM, PENDLETON, du PREEZ, PRESCOTT, RIQUIER, SHERMAN, VINE , WAEGEMANS.

3. 1 - La cuirasse doit être considérée comme un horizon pédologique pour la constitution dequel ont concouru plusieurs processus pédogénétiques. Cet horizon peut s'observer dans les sols ferrallitiques (surtout), mais aussi dans les sols ferrugineux tropicaux, certains sols hydromorphes, etc. . L'étude de cet horizon doit donc s'effectuer dans le cadre du profil qui, seul, est à même d'en faire comprendre la genèse et l'évolution ultérieure. Toutefois, la cuirasse a des caractéristiques particulières :

dureté - La cuirasse doit résister à l'attaque de la bèche, mais cèder au marteau. La cuirasse homogène est le plus souvent plus dure que lorsqu'elle est hétérogène.

Structure - Parmi les structures les plus courantes, citons : la structure *massive :* l'ensemble est dur à très dur, sans ou presque sans cavités(**). Elle peut être aussi *conglomératique* (ou bréchique) par cimentation d'éléments quelconques, galets ou débris de cailloux par un ciment ferrugineux.

(*) Qu'ils trouvaient le plus souvent tout durci.

(**) Ceci est rarement réalisé.

PERCIVAL et LEGOUX (23) ont reconnu une structure *bréchique* ou *pseudo-bréchique* à la cuirasse de Conakry.

vacuolaire : comporte un squelette foncé, durci, avec des parties jaunâtres ou blanches qui disparaissent peu à peu pour laisser en place la partie foncée.

scoriacée : c'est la structure la plus commune ; elle est généralement rouge foncé et évoque une scorie.

lamellaire : cette structure est fréquente sur les pentes.

pisolithique ou oolithique : il s'agit de concrétions de taille variable, mais plus ou moins sphériques cimentées entre elles.

Couleur - Elle est variable ; elle va du rouge très foncé au brun, au rose, et même au blanc. Les premières variétés sont plus ferrugineuses, les dernières alumineuses.

Densité - La densité apparente varie de 1,8 à 2,5,
la densité réelle de 2,6 à 3,6.

La composition chimique d'une cuirasse est très variable, et pour qu'elle prenne tout son intérêt, il est utile de la comparer avec les horizons qui se trouvent au-dessus et au-dessous. Il faut également que les méthodes analytiques soient les mêmes ou très voisines.

A titre d'exemple, voici quelques résultats :

	SiO_2%	Al_2O_3%	Fe_2O_3%	TiO_2%	H_2O %
HAWAII (1)	3,9-8,0	5,8-12,0	60-65	11-26	
GUINEE (2)	1-25	4-60	4-84		7-33
SIAM (3)	20-65	1,5-28	1,6-52		

(1) SHERMAN (37) - (2) MAIGNIEN (25) - (3) PENDLETON SHARASUVANA (30). Il faut noter que ces derniers auteurs attaquent les cuirasses par fusion alcaline, même quand le matériau renferme visiblement du quartz. Ainsi, leur chiffres sont-ils difficilement comparables aux précédents.

Les constituants des cuirasses sont les constituants habituels du sol.

Minéraux argileux	Kaolinite, peu de micas
Hydroxydes	Goethite et Gibbsite
Oxydes	Hématite.
	(La böhmite indique un âge très ancien de la cuirasse).

3.2 - **Localisation des cuirasses.**

a) Localisation géographique.

Les cuirasses sont connues dans l'ensemble de la zone intertropicale Afrique Occidentale et Centrale, Inde péninsulaire, Madagascar, Thaïlande, Vietnam, Hawaii, etc.. Un examen plus précis montre que ces cuirasses correspondent à un type de climat assez bien connu. Chaud (temp. > 18°). Humide (P > 1 000 mm), mais il est essentiel que l'alternance saisonnière soit très marquée. C'est le cas pour les zones guinéennes et soudaniennes d'Afrique où les cuirasses recouvrent des superficies importantes.

Des étendues considérables existent au-delà de ces zones climatiques dans des zones actuellement semi-arides ou arides, au Mali, au Niger, en Australie. Différents auteurs dont ERHART (9) ont montré qu'il s'agissait de cuirasses fossiles.

b) Localisation topographique.

On peut détailler à l'extrême les positions de la cuirasse par rapport à la topographie. Nous en retiendrons trois. La plus importante est la cuirasse de plateau. La cuirasse occupe des positions à peu près horizontales sur lesquelles les routes circulent pendant des dizaines de kilomètres. De tels plateaux sont connus à Madagascar, sous le nom de "Tampo-Ketsa". En Afrique Occidentale, en Côte d'Ivoire, au Cameroun, la position surélevée de ces plateaux par rapport au reste du paysage fait penser qu'ils sont très anciens et que la cuirasse a protégé la zone qu'elle recouvre de l'érosion. Toutefois, AUBERT (1, 2) a montré qu'une telle cuirasse pouvait se créer en un temps relativement court.

La cuirasse de pente se constitue lorsqu'il y a migration oblique de solutions riches en fer, et affleurement en surface de la nappe. Il y a alors réoxydation du fer (préalablement réduit) et précipitation. Les cuirasses observées sont nombreuses mais généralement de faible étendue et limitées aux bords de plateaux et aux pentes. Les cuirasses de talweg ou de mare correspondent à une zone complètement engorgée d'eau pendant une partie de l'année, et où il y a possibilité de réduction et de solubilisation du fer avec transport vers une zone oxydante où se produit la précipitation. Il s'agit là de cuirasses très limitées. Ce genre de cuirasses est connu un peu partout. Cf. VAN DER MERWE (26).

Note sur le mot Bowal (pl. Bowe). Ce mot d'origine foulla (Guinée) a été introduit dans la littérature pédologique par AUBREVILLE (4) et a été souvent utilisé depuis (HAMILTON p. ex. 15). Ce mot paraît être l'équivalent de cuirasse. Il désigne des cuirasses de faible comme de très grande étendue, situées sur des plateaux horizontaux ou des pentes douces. Les Bowe qui sont anciens et actuels doivent pouvoir être rattachés à la fois aux cuirasses de plateau et à celles de pente.

3.3 - Genese des cuirasses.

Certains auteurs (ERHART 10, 11) ont attribué à des phénomènes biologiques un rôle prépondérant dans la formation de cuirasses dans la zone intertropicale. Il semble que ce rôle, s'il existe, doive être assez restreint. (GRIFFITH, 13). Aussi, jusqu'à plus ample information, il est préférable de s'en tenir aux considérations physico-chimiques concernant l'accumulation de matériaux indurables et à l'induration de ces matériaux. AUBERT (3) distingue quatre types de cuirasses.

Cuirasse de plateaux. Les plateaux peuvent être le résidu d'une surface d'aplanissement, ou bien résulter d'un vaste épanchement volcanique de type hawaiien. Au moment de leur formation, ils avaient peu de chance de se trouver nourris en produits ferrugineux provenant de terrains situés à un niveau topographique supérieur. La concentration en matériaux indurables a donc dû se faire surtout de manière relative, par "épuisement" complet de tout ce qui n'était pas Fe et surtout Al. Un approvisionnement en fer par une nappe proche de la surface est également à retenir. C'est ce qui a pu se produire dans une grande partie de l'Afrique Centrale et Occidentale, des Hauts-Plateaux malgaches. Il y a pu y avoir secondairement sur ces pénéplaines une certaine dissolution du fer, si bien que plusieurs de ces cuirasses sont d'un type nettement alumineux leur donnant un intérêt économique certain. Il est bon de se rappeler que, à faible distance de la plupart des côtes africaines, et en dehors de la zone intéressée par la transgression cénomanienne, la majeure partie du continent est restée émergée depuis des millions d'années (certains endroits de l'Ouest et du Centre depuis la fin du précambrien) et n'a été soumise par endroits qu'à des mouvements épirogéniques ou une tectonique cassante. TRENDALL (39) donne une opinion assez nuancée de la formation des cuirasses de plateaux et estime que les cuirasses que l'on observe actuellement ne sont pas forcément les restes de cuirasses ayant occupé une surface d'érosion continue. Il estime que la formation a été favorisée par une meilleure évacuation des produits de dissolution de la roche. Aussi il propose que l'on parle plutôt de "pénéplaine apparente".

L'induration peut résulter de l'influence directe du climat à saisons bien tranchées, la disparition d'une couverture forestière protectrice, l'érosion de la partie supérieure du sol mettant à nu l'horizon d'accumulation des sesquioxydes (AUBERT)(*). Des conditions de ce genre sont réalisées en Afrique actuellement, mais non à la Jamaïque et Haïti où la bauxite est exploitée par pelles mécaniques à ciel ouvert, à Mindanao où le minerai à 60 % de Fe_2O_3 est meuble.

(*) Cf. Chapitre 10, p. 115.

Cuirasse de pentes. La genèse de ces cuirasses a été mise en évidence par SHERMAN (37, 38) aux Hawaii, à Madagascar par RIQUIER (32) et en Guinée par MAIGNIEN (25).

a) aux Hawaii, la pluie tombe en abondance (plusieurs mètres) et pendant toute l'année sur une forêt dense. Grâce à une abondante matière organique, le fer est réduit et/ou complexé, et est entraîné le long de la pente (à l'intérieur du sol) par lessivage oblique.

b) à Madagascar, au voisinage de certaines mares, la matière organique provoque un blanchiment du sol et une solubilisation du fer et du manganèse. Les solutions renfermant du fer ainsi complexé, cheminent sous terre ; à leur réapparition à l'air libre, le complexant est détruit et le fer précipite, formant des cuirasses localisées.

c) en Guinée, les plateaux qui couronnent les pentes sont souvent occupés par des sols hydromorphes et/ou par d'anciennes cuirasses ferrugineuses. La solubilisation du fer dans ces deux milieux produit des solutions qui migrent obliquement. En bas de pente, les solutions réapparaissent à l'air, le fer s'oxyde et précipite. L'induration de ce matériau donne naissance à des cuirasses. En Afrique Occidentale, le fer issu d'une première cuirasse supérieure, paraît avoir pu nourrir plusieurs terrasses successives, disposées en marches d'escalier.

Cuirasses de talweg ou de mare. Il s'agit essentiellement de zones mal drainées, d'étendues assez faibles et subissant l'effet de variations répétées de la nappe phréatique. A ce type, peuvent sans doute être rattachés les "Ground-Water Latérite" de KELLOGG et DAVOL (16), les "Ouklip" de VAN DER MERWE (27), les cuirasses de mare de Madagascar (34). Ces sols subissent des alternances de réduction et oxydation. On assiste à une migration du fer ferreux vers la zone oxydante où il précipitera et s'accumulera. La cuirasse est ici très souvent de type vacuolaire.

Cuirasse alluviale ou colluviale. Ce type de cuirasse bien représenté dans la zone du Niger moyen (ERHART, 9) résulte du dépot et de la recémentation d'éléments ferrallitiques après leur transport par les eaux sur des distances parfois très longues.

3.4 - Destruction de la cuirasse

La cuirasse, une fois constituée, peut être démantelée par l'érosion, fragmentée sur les pentes, et ses débris transportés au loin par les cours d'eau. La cuirasse étant par elle-même peu perméable, il peut s'installer en surface un sol hydromorphe qui facilitera la réduction de Fe^{3+} en Fe^{2+} et la remise en circulation du fer. Et le cycle recommencera.

4. - RESUME ET CONCLUSIONS

L'on a vu, au cours des chapitres 7 et 8, comment le fer était mis en solution d'abord, puis en mouvement : par réduction, complexation, chélation et "sols" protecteurs. Ce fer peut également entrer dans des combinaisons plus ou moins durables avec la matière organique, l'argile ou les deux. Mais le fer peut également se concentrer dans les sols et y demeurer plus ou moins longtemps.

Cette accumulation peut se faire de manière absolue (introduction de fer provenant de l'extérieur) ou relative (par exportation des autres constituants). Un certain nombre d'horizons B de différents sols (podzoliques, ferrallitiques, ferrugineux tropicaux, etc.) voient leurs teneurs en fer augmenter considérablement. Le fer se fixe d'abord sur les argiles (FRIPIAT, DHOORE), puis se sépare en formant des micro-concrétions ; la structure et surtout la micro-structure varie avec l'introduction de fer dans le milieu (KUBIENA).

Lorsqu'à la concentration en fer se superpose l'induration, on voit apparaître dans l'horizon B (et parfois aussi en C) des masses durcies de taille et formes variables : concrétions, amas concrétionnés, cuirasses.

La concrétion est généralement sphérique, de petite taille ; elle a rarement de zone d'accroissement sphérique. Elle s'observe dans certains sols des pays tempérés (podzols, sols hydromorphes) et est liée à une nappe phréatique. Dans de très nombreux sols de la zone intertropicale, les relations avec une nappe ne sont pas évidentes. Les teneurs en Fe_2O_3 y sont très élevées (jusqu'à 80 %) à côté de teneurs variables en TiO_2, Al_2O_3, Mn_3O_4.

La cuirasse, au lieu d'intéresser un ou plusieurs points d'un horizon, concerne tout cet horizon sur une étendue souvent considérable. Elle est caractérisée par une couleur, structure, dureté, densité, variables certes, mais qui permettent cependant de bien la reconnaître. La composition chimique présente un éventail beaucoup plus ouvert que dans la concrétion. La cuirasse peut être en effet franchement ferrugineuse ou franchement alumineuse avec tous les intermédiaires.

La genèse de la concrétion et de la cuirasse pose un certain nombre de problèmes communs dont certains n'ont pas encore reçu de solution satisfaisante.

1 - Individualisation du fer. Ceci ne soulève pas de problème spécial.

2 - Mobilisation du fer.

- La réduction préalable peut être retenue dans le cas des cuirasses. Elle parait discutable dans le cas des concrétions en pays tropical. Les concrétions apparaissent en milieu semble-t-il bien aéré.

- La complexation et la chélation (par des produits de décomposition de la matière organique) paraissent seules pouvoir être envisagées. La durée de leur action doit être assez limitée.

- Les "sols" protecteurs. L'humus pourrait être invoqué mais il est souvent peu abondant ; les teneurs en silice des solutions du sol sont peu ou pas connues.

3 - Déplacement du fer. Ce métal, une fois protégé, est susceptible de migrer soit par lessivage oblique, soit per ascensum, soit per descensum. Ces différents modes de déplacement peuvent intervenir à des degrés divers dans la formation des cuirasses. Pour ce qui est des concrétions, les mouvements sont certainement beaucoup plus courts.

4 - Accumulation du fer. Les mécanismes évoqués aux chapitres 7 et 8 doivent intervenir : oxydation, destruction du système protecteur ; au préalable, une certaine concentration des solutions du sol devra se produire.

5 - Induration. Si les manifestations finales du processus sont bien visibles, le mécanisme de l'opération est beaucoup moins aisé à saisir.

La dessication ne saurait seule être invoquée car les concrétions et cuirasses se produisent aussi dans des pays très humides. La cristallisation des produits provoquant une expulsion d'eau hors du réseau cristallin doit certainement pouvoir intervenir. Les formes dites figées du fer peuvent toujours être remises en mouvement après érosion, action mécanique et dissolution. Ces produits sont alors redéposés un peu plus loin ou bien entraînés à la mer.

BIBLIOGRAPHIE

(1) AUBERT (G.), 1949 - Observations sur le rôle de l'érosion dans la formation de la cuirasse latéritique. Bull. Agric. Congo Belge XL, 2, 1383-6.

(2) AUBERT (G.), 1950 - Observations sur la dégradation des sols et la formation de cuirasse latéritique dans le Nord-Ouest du Dahomey. C.R. 4° Conf. Intern. Sci. Soil. 3, 127-8.

(3) AUBERT (G.), 1963 - Soils with ferrugineous or ferrallitic crusts of tropical regions. Soil Sc. 95, 4, 235-242.

(4) AUBREVILLE (A.), 1947 - Erosion et Bovalisation en Afrique Noire Française. Agron. Trop. 7-8, 339-357.

(5) BACHELIER (G.), 1959 - Etude pédologique des sols de Yaoundé (contribution à l'étude de la pédogénèse des sols ferrallitiques). Agron. Trop. 14, 3, 279-305.

(6) DHOORE (J.), 1954 - The description and classification of free sesquioxide accumulation zones. C.R. 5° Conf. Intern. Sci. Sol. 4, 39-44.

(7) DHOORE (J.), 1954 - L'accumulation des sesquioxydes libres dans les sols tropicaux. Publ. INEAC n° 62, 132 p.

(8) DROSDOFF (M.), NIKIFOROFF (C.C.), 1950 - Iron manganese concretions in Dayton Soils. Soil Sc. 333-345.

(9) ERHART (H.), 1943 - Les latérites du Moyen Niger et leur signification paléoclimatique. C.R. A.S. 217, 379-381.

(10) ERHART (H.), 1951 - Sur l'importance des phénomènes biologiques dans la formation des cuirasses ferrugineuses en zone tropicale. C.R.A.S, 233, 804-6.

(11) ERHART (H.), 1951 - Sur le rôle des cuirasses termitiques dans la géographie des régions tropicales. C.R.A.S. 233, 966.

(12) GEREI (L.), 1958 - Concrétions ferrugineuses dans divers sols de Hongrie. Chem. d'Erde, 19, 324-326.

(13) GRIFFITH (G. Ap), 1953 - Vesicular laterite. Nature 171, 530.

(14) HALLSWORTH (E.G.), AHMAD (N.), 1958 - Iron formation in the soils of the University farms. Univ. Nottingham School Agric. Repts. 31-35.

(15) HAMILTON (S.), 1954 - Bowals in the Gold Coast. Tidj. Econ. Soc. Geog. 4-6.

(16) KELLOGG (C.E.), DAVOL (F.D.), 1949 - An exploratory study of soil groups in the Belgian Congo. Publ. INEAC n° 46 - 73 pp.

(17) KUBIENA (W.), 1938 - Micropedology. Ames, Iowa, 242 pp.

(18) KUBIENA (W.), 1950 - Zur mikromorphologie der Brauen und Roten Tropen Böden. CR. 4° Conf. Intern. Sci. Sol, 304-307.

(19) KUBIENA (W.), 1953 - The soils of Europe. Ths Murby Sons. London. 317 pp.

(20) KUBIENA (W.), 1954 - Micromorphology of laterite formation in Rio Muni (Spanish Guinea). CR. 5° Conf. Intern. Sc. Sol. 4, 77-88.

(21) KUBIENA (W.), 1961 - Die Taxonomische Bedeutung der Art und Ausbildung von Eisen oxydhyratemineralien in Tropenböden. Z. Pflanzernëhr. Dung. Bod. 205-213.

(22) LACROIX (A.), 1926 - La minéralogie de Madagascar. Challamel, Paris, 3 vol.

(23) LEGOUX (P.), PERCIVAL (F.), 1959 - Sur la structure des cuirasses ferrugineuses de Conakry. C.R.A.S. 248, 2226-8.

(24) MAIGNIEN (R.), 1954 - La formation de cuirasses de plateau, région de Labé (Guinée Française). C.R. 5° Conf. Intern. Sc. Sol. 4, 13-18.

(25) MAIGNIEN (R.), 1958 - Le cuirassement des sols en Guinée. (Thèse Dr. Sc.) Mem. Serv. Carte geol. Als. Lorraine n° 16, 239 p.

(26) MAIGNIEN (R.), 1961 - Le passage des sols ferrugineux tropicaux aux sols ferrallitiques dans les régions Sud-Ouest du Sénégal. Sols Africains VI, 2-3, 113-172.

(27) MERWE (VAN DER), 1950 - Ground-Water lateritic soils (Ouklip soils). C.R. 4° Conf. Intern. Sc. Sol. 2, 172-174.

(28) NOVAK (V.), PELISEK (J.), 1939 - (Profile distribution of iron concretions in podzol soils). Sborn. Ceske Akad. Zemed. 14, 145-150.

(29) NOVAK (V.), PELISEK (J.), 1941 - (Statigraphy of iron concretions in gley-like southern moravian soils) Sborn. Ceske. Akal. Zemed. 16, 162-167.

(30) PENDLETON (R.L.), SHARASUVANA (S.), 1946 - Analysis of some siamese laterites. Soil Sci. 62, 6, 423-440.

(31) PRESCOTT (J.A.), PENDLETON (R.L.), 1952 - Laterite and lateritic soils. Comm. Bur. Agric. Pub. n° 47, 51 pp.

(32) RIQUIER (J.), 1954 - Formation d'une cuirasse ferrugineuse et manganèsifère en région latéritique. C.R. 5° Conf. Intern. Sc. Sol Léopoldville IV, 227-236.

(33) SEGALEN (P.), 1951 - Etude des sols du périmètre forestier de Ampamaherana. Mem. Inst. Sci. Mad. D. III, 1, 147-162.

(34) SEGALEN (P.), 1956 - Notice sur la carte pédologique de reconnaissance au 1/200 000 - Feuille 13 - Marovoay - Mahajamba - Mem. Inst. Sci. Mad. D, VII, 162-259.

(35) SCHRODER (D.), SCHWERTMANN (U.), 1955 - Zur Entstehung von Eisen Konkretionen in Boden. Naturwiss. 42, 255-6.

(36) SHERMAN (G. D.), TOM (A. K. S.), FUJIMOTO (C. K.), 1949 - The origin and composition of pyrolusite concretions in Hawaiian Soils. Pacif. Sci. 3, 120-123.

(37) SHERMAN (G. D.), 1950 - Hawaiian ferrugineous crusts. Pacif. Sci. 4, 315-322.

(38) SHERMAN (G. D.), KANEHIRO (Y.), 1954 - Origin and development of ferrugineous concretions in Hawaiian latosols. Soil Sci., 77, 1-8.

(39) TRENDALL (A. F.), 1962 - The formation of apparent peneplanes by a process of combined laterisation and surface wash. Ann. geomorph. 6, 2, 183-197.

(40) WAEGEMANS (G.), 1951 - Introduction à l'étude de la latérisation et des latérites du Centre - Africain. Bull. Agric. Congo-Belge. 42, 13-36.

(41) WAEGEMANS (G.), 1952 - Latérites pisolithiques et scoriacées. Bull. Agric. Congo Belge 1, 3, 735-750.

(42) WINTERS (F.), 1938 - Ferromanganiferous concretions from some podzolic soils. Soil Sci. 33-40.

CHAPITRE 10

LE ROLE DU FER DANS LA FORMATION DE QUELQUES GRANDES CATÉGORIES DE SOLS

INTRODUCTION

Le dynamisme du fer joue un rôle important dans la génèse et les caractéristiques actuelles des sols. Il serait trop long de les envisager tous ; trois seront retenus dans lesquels le comportement de ce métal a une importance considérable : sols hydromorphes à gley et pseudo-gley, sols podzoliques et ferrallitiques. Une comparaison sera faite entre ces deux dernières grandes catégories de sols, en essayant de dégager l'importance des complexes et autres produits qui favorisent les migrations du fer. En tous cas, il est utile de rappeler le rôle que de nombreux auteurs leur attribuent dans l'altération des roches et dans toutes les phases qui précèdent la génèse du profil (JACKSON et SHERMAN (13), Mme KONONOVA(*), SCHATZ et al. etc.(*).

1. - LA FORMATION DE GLEY ET PSEUDO-GLEY

Les sols à gley et pseudo-gley sont des représentants importants du grand ensemble des sols hydromorphes. Une de leurs caractéristiques étudiées par de nombreux auteurs, dont : AUBERT (3), DUCHAUFOUR(**) VERIGYNA (21) etc. est de présenter du fer sous les formes oxydées et réduites. Pour certains, comme VERIGYNA (21), la présence de fer ferreux est une caractéristique essentielle. La réduction du fer et sa réoxydation ultérieure, sont sous la dépendance des microorganismes du sol, des produits de transformation de la matière organique en condition anaérobie. En effet :

- l'absence d'air ou l'excès d'eau, à eux seuls, ne provoquent pas la dissolution du fer.
- la matière organique brute et la tourbe pas davantage (BLOOMFIELD, 6). Il est nécessaire de disposer de substances organiques fraîches (cf. plus loin le problème de l'horizon A des podzols).
- il n'y a pas, en profondeur, de microorganismes permettant d'obtenir la réduction ; ceux-ci n'existent que près de la surface du sol(**).

Le pseudo-gley est caractérisé par des variations des teneurs en Fe^{2+} et Fe^{3+} et les mouvements de ces deux ions. Ceux-ci sont sous la dépendance du potentiel d'oxydo-réduction et les complexes organiques qui ont été synthétisés lors des transformations de la matière organique fraîche.

Dans les sols à gley, la réduction en Fe^{2+} est quasi complète ; il n'y a pas de réoxydation par l'air (ou l'eau). Le fer ferreux est fixé sur le complexe adsorbant ou bien engagé dans des combinaisons telles que vivianite (phosphate ferreux), siderose (carbonate ferreux), sulfures. Il en résulte une teinte générale grise, verdâtre, ou bleutée du sol.

Lorsque l'engorgement du sol est total et permanent (parties déprimées de certaines plaines alluviales en zone tropicale), on peut assister à un départ presque total du fer, très probablement par lessivage oblique : cas des sols de marais de Madagascar : RIQUIER (16), SEGALEN et TERCINIER (17).

(*) Cf. Chapitre 8, p. 89.

(**) Cf. Chapitre 7, p. 77.

2. - LA PODZOLISATION

Un podzol peut être défini par les caractéristiques suivantes :

- Morphologie. On observe la succession suivante d'horizons :

A_0	0-20	Humus incomplètement décomposé, structure fibreuse ou lamellaire.
A_1	5-10	Horizon noir où l'humus est incorporé à la matière minérale.
A_2	Var.	Horizon blanc ou gris à structure cendreuse.
B_1	Var. 10-20	Horizon noir, accumulation d'humus.
B_2	Var. 5-15	Horizon rouille, accumulation d'oxyde de fer, parfois alios.
C		Roche altérée.

On peut considérer que ce profil, donné par DUCHAUFOUR (p. 262, Précis de Pédologie)(*), est un profil caractéristique. En effet, on note successivement :

- Un horizon d'humus brut (Mor) très acide, se décomposant lentement.
- Un horizon cendreux où le complexe absorbant est pratiquement détruit.
- Des horizons d'accumulation où s'individualisent la matière organique et le fer.

Pour WILDE (24), le podzol est un sol caractérisé par un horizon d'humus brut, un appauvrissement en sesquioxydes, une couleur gris-cendré de l'horizon éluvial et un pH bas. BLOOMFIELD (4-7) fait observer que des difficultés s'élèvent lorsqu'on examine le cas des "Grey-wooded soils" du Nord des U. S. A. et du Canada, dont la réaction est faiblement acide ou alcaline et celui des podzols australiens qui n'ont pas d'horizon A_0 d'humus brut (STEPHENS, 18).

Comment est-il possible de concilier ces faits, comment expliquer en particulier la migration du fer ? Différents modes de déplacements ont été envisagés par STOBBE et WRIGHT (19) :

1 - Migration à l'état d'ion ferrique Fe^{3+}. Nous avons vu, à plusieurs reprises, que ceci était peu probable, et nécessiterait un pH beaucoup plus acide que celui qui est effectivement rencontré dans les sols.

2 - Migration après réduction de Fe^{3+} en Fe^{2+}. Cette réduction a été envisagée pour plusieurs chercheurs russes. SMIRNOVA et GLEBOVA(*) ont mesuré deux années successives (1955 et 56) les quantités de Fe^{2+} et Fe^{3+} présents dans les podzols sous différentes végétations. Elles ont trouvé que sous conifères près de 60 % du fer soluble est à l'état ferreux, tandis qu'en profondeur 10-15 % seulement. Ces auteurs trouvent que la solubilité est maxima au printemps et en automne et minima en été et hiver. C'est également la manière de voir de YARKOV et al(*) qui constatent que, au printemps et en automne, l'humidité est excessive ; les conditions sont rapidement anaérobies et Fe^{3+} passe à l'état de Fe^{2+}.

3 - Transport du fer. La matière organique est responsable du transport du fer. DEB* a montré que l'humus peut "emporter" trois à dix fois son poids de fer sous forme d'hydrosol.

JONES et WILCOX (14) avaient depuis fort longtemps suggéré des complexes à l'aide d'hydroxyacides. Or, de tels acides ou, tout au moins, des fonctions acide et phénol existent dans la matière organique du sol. Ce déplacement du fer par des complexes ou chélates a été proposé par des chercheurs nombreux.

(*) Cf. Chapitre 7, p. 86.

GALLAGHER (11) constate en Irlande, que les hydroxydes sont certes déplacés très facilement de l'horizon A et se trouvent réunis en B avec l'humus ; cependant, cet auteur pense que les hydroxydes migrent combinés à des acides faibles comme l'acide oxalique. ATKINSON et WRIGHT (1), SWINDALE et JACKSON (20) ont pu montrer qu'on pouvait entraîner du fer par l'EDTA et créer, en tube, un véritable podzol. BLOOMFIELD, LOSSAINT, SCHNITZER ont montré que les extraits de feuilles fraîches d'arbres divers induisent la podzolisation. DUCHAUFOUR (9) a indiqué que si ces extraits sont soumis à la fermentation microbienne, les extraits de résineux sont plus actifs que ceux des feuillus. De plus, par une étude des matières organiques du sol, cet auteur a constaté que :

a) les humus doux (mull) ou le moder à $C/N < 20$, avec des teneurs encore appréciables en bases, ne produisent qu'un lessivage modéré du fer.

b) avec humus brut à $C/N > 20$ pauvre en bases, il y a formation d'acide fulvique, de polyphénols ayant fixé des protéines. Ces extraits sont durables et entraînent le fer : podzolisation.

La réduction, complexation et transport du fer sont donc effectués par des produits de transformation de la matière organique *fraîche*, transitoires et solubles. Si ceux-ci peuvent prendre naissance directement par fermentation des matières végétales, l'horizon A_0, nécessaire dans la plupart des cas, n'est alors pas absolument indispensable, pas plus que la forte acidité, puisque complexes et chélates subsistent dans une gamme de pH assez large.

4 - Précipitation des hydroxydes.

On a invoqué divers mécanismes et en premier lieu, un changement du pH et une forte quantité de cations échangeables (Ca^{2+}). Or, il n'est pas toujours possible de mettre ces cations en évidence. DEB a montré que le "sol" humo-ferrique n'est guère affecté par les bases ou le pH. Divers mécanismes ont donc été invoqués :

- destruction du complexant par des microorganismes : STARKEY et HALVORSON(*) DEB(*),

- oxydation déterminant la destruction du complexant avec variations locales du pH et du potentiel de redox (YARKOV, KONONOVA, BETREMIEUX, MAC KENZIE).

- aération (oxydation) puis assèchement et fixation de l'hydroxyde sur un hydroxyde déjà existant (BLOOMFIELD).

Toutefois, les explications proposées ne paraissent pas définitives pour STOBBE et WRIGHT (19) qui estiment que le mécanisme de la précipitation n'est pas encore suffisamment clair. CRAWFORD (8) estime que les sesquioxydes, l'argile, les colloïdes organiques possèdent de fortes charges en surface qui peuvent attirer et retenir les substances lessivées dans le profil. Par ailleurs, il existe une microflore spéciale, en particulier des champignons, qui peuvent déterminer des précipitations par leurs activités métaboliques. L'activité biologique dans les horizons éluviaux paraît très importante, car, lorsqu'en milieu anaérobique on ajoute une substance inhibitrice la quantité de fer ferreux formé devient nulle.

Par ailleurs, BLOOMFIELD et LOSSAINT remarquent qu'au laboratoire, les extraits de feuilles de feuillus sont beaucoup plus efficaces, dans la mise en solution du fer, que les extraits de résineux. Dans la nature, ceci n'est pas observé. BLOOMFIELD (6) pense que les microorganismes du sol, la faune en particulier les vers, ont un effet antagoniste. Ceci est effectivement confirmé par DUCHAUFFOUR (9) qui signale que, d'après LOSSAINT, la fermentation microbienne provoque un renversement de la tendance, conforme à ce qu'on observe effectivement dans la nature.

(*) Cf. Chapitre 7, p. 77.

3. - LA FERRALLITISATION

La définition de la ferrallitisation ne saurait se faire en quelques lignes, comme nous avons tenté de le faire pour la podzolisation. Elle a été réalisée par de nombreux auteurs auxquels nous nous référerons : AUBERT (2), DUCHAUFOUR(*). ERHART (10), KELLOGG (15), etc..

En peu de mots, un sol ferrallitique est caractérisé par une altération très poussée des minéraux des roches avec élimination quasi-totale des bases alcalines et alcalino-terreuses, et partielle de la silice ; une décomposition poussée de la matière organique. Une accumulation plus ou moins importante d'hydroxydes et oxydes de Fe, Al, Ti, Mn. A ceci, peut s'ajouter, à des degrés divers, les processus accessoires de lessivage, d'accumulation de matière organique et d'induration.

Dans un profil de sol ferrallitique typique (où les processus accessoires précédents sont absents ou faibles), on note la succession d'horizons suivants :

A_1 Un horizon brun, brun-rouge ou gris, 5 à 15 cm,

B Un horizon de couleur vive, jaune ou rouge, avec ou sans concrétion, où l'argile est de nature kaolinique, accompagnée ou non de gibbsite, mais toujours d'oxydes ou hydroxydes de fer. La texture est variable (suivant nature du matériau originel) mais l'argile l'emporte normalement sur le limon. (L'existence de pseudo-sables rend parfois difficile l'appréciation exacte de la texture).

La structure est également variable. Elle présente rarement des agrégats naturels mais est souvent farineuse ou grossièrement prismatique ; l'aération est toujours bien assurée, et la couleur vive est un gage de bon drainage.

A la base de cet horizon peut exister un horizon tacheté, plus ou moins plastique à l'état frais et imperméable.

C Le matériau en voie d'altération (épaisseur quelques à plusieurs dizaines de mètres). Les minéraux sont assez tendres et la roche encore reconnaissable.

D La roche saine est rarement atteinte.

L'horizon A d'un sol ferrallitique typique a un C/N compris entre 8 et 12. Les teneurs en carbone sont de l'ordre de 1 % (même sous forêt) ; la minéralisation est très rapide. Il n'y a pas de produits suffisants pour entraîner le fer.

Dans le cas des sols dérivés de roches basiques, les teneurs en Ca et Mg doivent permettre la formation et le maintien d'acides humiques (2 à 10 ‰). Seulement en haute montagne, y a-t-il diminution des teneurs en fer.

L'horizon B nous intéresse aussi particulièrement, puisque c'est lui qui est le siège de l'accumulation des oxydes et hydroxydes de fer. Celle-ci peut être relative (dans le cas général) et/ou absolue (lorsque la position topographique s'y prête).

L'enrichissement relatif semble être le cas de très nombreux profils, en effet les variations des constituants du sol sont faibles sur des épaisseurs souvent assez importantes.

L'accumulation absolue peut être envisagée de trois manières :

a) par migration per descensum ; il semble que ce mode d'enrichissement existe mais soit assez limité dans ses effets.

b) par migration per ascensum : le fer est réduit en profondeur, et subit une ascension capillaire pendant la saison sèche. La concentration s'effectue au niveau où l'oxydation est maxima (BURGESS, BEADLE, BACHELIER)(**).

c) migration oblique ; elle implique des conditions topographiques particulières et une réduction préalable du fer.

(*) Cf. Chapitre 7, p. 84.

(**) Cf. Chapitre 9, p. 109.

La couleur de l'horizon B est variable et dépend, parfois de la roche-mère : rouge foncé, rouge, rouge-jaune, jaune. Cette couleur dépend, dans une très large mesure, des minéraux du fer, mais il n'a pas encore été déterminé de relation précise dans ce domaine. Il semble probable que la surface spécifique intervienne ici pour beaucoup.

Au-dessous de l'horizon tacheté, on peut constater parfois l'existence d'un horizon blanc (pallid zone des auteurs de langue anglaise). Dans cet horizon, NYE (cf. ch. 5) estime que le fer se trouve sous forme ferreuse dans la vermiculite, et que s'il se libère, il part avec les eaux de drainage. On peut aussi bien penser que le fer ferreux puisse servir à nourrir l'horizon B2.

Les minéraux sont ceux que l'on observe habituellement : la goethite est largement prédominante, avec l'hématite dans les zones les plus sèches. Lépidocrocite et maghémite sont plus rares. En même temps que s'individualisent des quantités appréciables de produits ferrugineux, on note des teneurs souvent très importantes en hydroxydes d'alumine (gibbsite et parfois böhmite). La présence d'"alumine libre" parait liée à des conditions climatiques assez spéciales, et se produira plus facilement dans les sols dérivés de roches basiques que sur roches acides. La prédominance d'un métal ou l'autre a donné lieu à des discussions très nombreuses et souvent très vives. Pour les uns, le mot latérite ne doit couvrir que des matériaux riches en fer, indurés, ou susceptibles de s'indurer (PENDLETON, PRESCOTT(*). Pour les autres, WAEGEMANS (23) WAEGEMANS et VAN DER STRAPPEN (22), bauxite correspond à un type de genèse tout à fait différent (individualisation et concentration de produits alumineux).

Pourtant, si les matériaux très fortement ferrugineux ou très fortement alumineux existent, l'expérience pédologique apprend que tous les intermédiaires entre ces deux poles existent aussi. Ils étaient déjà connus par FERMOR, LACROIX qui ont créé et utilisé le terme d'"éléments latéritiques".

Pour ne pas perpétuer des discussions un peu byzantines, ROBINSON(***) a préconisé les termes de "ferrallite, ferrallitique, ferrallitisation" etc.. Tous ces vocables qualifieront des sols où l'individualisation et l'accumulation des produits oxydés et hydrates de fer et/ou d'alumine seront une des caractéristiques essentielles.

D'après ce que l'on sait sur les sols de la zone intertropicale, l'individualisation du fer intéresse la presque totalité de la zone. Elle cesse lorsque la pluviométrie devient trop faible pour agir efficacement. L'individualisation de l'alumine paraît réduite dans les zones à très longue saison des pluies (climats équatoriaux et subéquatoriaux). En tous cas, elle existe avec intensité surtout dans les sols dérivés de roches volcaniques pauvres en silice. Des travaux récents sur l'action du lessivage des solutions riches en Mg sur les argiles sont de nature à apporter une contribution intéressante à ce problème. Dans la zone tropicale humide, même lorsque la saison sèche est longue, l'individualisation de l'alumine parait la règle. Elle serait en relation avec les dessications et humectations successives du sol: GASTUCHE (12)(**).

Lorsque la pluviométrie est trop faible (généralement au-dessous de 1,0-1,2 m), l'individualisation de l'alumine cesse de se produire, alors que celle du fer se poursuit ; elle s'accompagne alors d'un entraînement important per descensum, en particulier en Afrique Occidentale (MAIGNIEN)(*).

La migration du fer.

On peut se demander, après ces quelques exemples, quelles sont les conditions générales qui commandent les migrations du fer dans les sols, pourquoi il se déplace dans un cas et pas dans l'autre.

Nous prendrons les cas extrêmes : podzolisation et ferrallitisation, en comparant quelques caractéristiques essentielles.

(*) Cf. Chapitre 9, p. 110.

(**) Cf. Chapitre 2, p. 35.

(***) Cf. Chapitre 7, p. 86.

Caractéristiques	Podzols	Sols ferrallitiques
Pluviométrie	forte	forte
Température	faible	-
pH	acide	acide
Matière organique	humus brut, génèse de produits complexants	mat. organ. à décomposition rapide
Drainage	temporairement mauvais	bon
Redox	temporairement réduct.	oxydant
Fer	lessivage important	faible

Une différence essentielle paraît donc être ce drainage défavorable pendant une partie de l'année (dans le cas des podzols), entraînant des conditions anaérobies, la réduction de Fe^{3+} en Fe^{2+}, la formation de produits organiques (complexes, chélates, etc. formés au niveau de A_{oo} ou A_o) susceptibles d'entraîner une migration du fer.

Au contraire, dans les sols ferrallitiques, les conditions de drainage paraissent le plus souvent convenables, les conditions réductrices rarement rencontrées en surface ; par suite d'une décomposition très rapide de la matière organique, les produits susceptibles de former des complexes n'ont pas une vie assez longue pour agir efficacement. Il est possible que l'on puisse voir là une des raisons des différences entre ces sols.

4. - RESUME ET CONCLUSIONS

Le comportement du fer joue un rôle important dans la génèse et les caractéristiques d'un grand nombre de sols, en particulier les sols hydromorphes, podzoliques et ferrallitiques.

Le développement du gley et du pseudo-gley est sous la dépendance des mouvements du fer. Les conditions anaérobies, la présence de microorganismes adéquats, de matière organique fraîche provoquent la synthèse de produits complexants déterminant la migration du fer. Le retour de conditions oxydantes entraîne la précipitation d'hydroxydes sous forme de taches ou concrétions. La permanence de la nappe phréatique peut entraîner la fixation du fer ferreux ou son élimination totale.

Dans les podzols, le lessivage et la précipitation du fer sont des caractéristiques majeures. Ils sont provoqués par une phase réductrice qui, par suite de l'engorgement passager du sol, provoque la formation de Fe^{2+}. Ce fer ferreux est entraîné par des complexes résultant de la transformation de la matière organique. On admet généralement que la précipitation est provoquée par une destruction biologique du complexant.

Dans les sols ferrallitiques, l'accumulation par voie relative ou absolue du fer en surface ou près de la surface est une des caractéristiques essentielles. Une accumulation simultanée de produits alumineux ne paraît pas incompatible, et elle est commandée par les conditions géographiques générales.

L'apport de fer dans un profil par lessivage oblique ou per ascensum paraît pouvoir se produire assez fréquemment. L'apport par lessivage vertical est certainement plus réduit. Malgré les fortes quantités de matière organique qui intéressent les sols ferrallitiques et les pluviométries élevées, le drainage se maintient normal, et le milieu oxydant. Les substances complexantes nécessaires au transport du fer ne peuvent avoir qu'une vie très brève. Il est possible que dans la zone des sols ferrugineux tropicaux, il n'en soit pas de même.

BIBLIOGRAPHIE

(1) ATKINSON (H. J.), WRIGHT (J. R.), 1957 - Chelation and vertical movement of soil constituants. Soil Sci. 84, 1, 1-11.

(2) AUBERT (G.), 1954 - Les sols latéritiques. C. R. 5° cong. Intern. Sci. Soil. 1, 103-108.

(3) AUBERT (G.), 1954 - Les sols hydromorphes de l'AOF. C. R. 5° Conf. Intern. Sci. Sol IV, 447-450.

(4) BLOOMFIELD (C.), 1953 - A study of podzolisation. II. J. Soil Sci. 4, 1, 5-16.

(5) BLOOMFIELD (C.), 1955 - VI, J. Soil Sci. 6, 2, 284-292.

(6) BLOOMFIELD (C.), 1955 - Le déplacement des sesquioxydes et de l'argile du sol. Sols africains III, 4, 488-506.

(7) BLOOMFIELD (C.), 1957 - The possible significance of polyphenols in soil formation. J. Sci. Food Agric. B, 389-392.

(8) CRAWFORD (D. V.), 1960 - The accumulation of iron and organic matter in podzol soils. Report of the school of Agriculture of the University of Nottingham pp. 31-35.

(9) DUCHAUFOUR (Ph.), 1957 - *Sur le rôle de la matière organique dans les phénomènes de* lessivage et de podzolisation. C.R.A.S, 245, 1155-7.

(10) ERHART (H.), 1933 - Traité de Pédologie 2t. Strasbourg.

(11) GALLAGHER (P. H.), 1942 - The mobile colloidal humus of podzolic soils and its relationships to the process of podzolisation. Proc. Roy. Ir. Acad. 48 B, 213-229.

(12) GASTUCHE (M. C.), 1957 - L'aluminium libre en surface de la kaolinite. Bull. Groupe fr. argiles, IX, 4, 49-59.

(13) JACKSON (M. L.), SHERMAN (G. D.), 1953 - Chemical weathering of minerals in soils. Adv. in Agron. 5, 219-318.

(14) JONES (H. T.), WILCOX (J. S.), 1929 - *Studies in soil genetics.* J. Soc. Chem. Ind. 48, 304 T 308 T.

(15) KELLOGG (C. E.), 1950 - Tropical soils. C. R. 4° Cong. Intern. Sc. Sol. 1, 266-276.

(16) RIQUIER (J.), 1949 - Notice sur la carte pédologique du Lac Alaotra. Mem. IRSM D, 1, 1-32.

(17) SEGALEN (P.), TERCINIER (G.), 1951 - Notice sur la carte pédologique de l'Ankaizinaha. Mem. IRSM D, III, 2, 181-283.

(18) STEPHENS (C. G.), 1950 - Comparative morphology and genetic relationship of certain Australian, North American and European Soils. J. Soil Sci. 1, 123-149.

(19) STOBBE (P. C.), WRIGHT (J. R.), 1959 - Modern concepts of the genesis of podzols. Proc. Soil Sci. Soc. Amer. 23, 161-163.

(20) SWINDALE (L. D.), JACKSON (M. L.), 1956 - Genetic processes in some residual podzolised soils in New Zealand. C. R. VI Cong. Intern. Sci. Sol. 233-239.

(21) VERIGINA (K. V.), 1953 - Characteristics of the process of gleying. Trud. Pochv. Inst. Dokuch. 41, 198-252.

(22) WAEGEMANS (G.), VAN DER STRAPPEN (R.), 1950 - Authigenèse, altération des minéraux argileux et latérisation dans les régions intertropicales. C. R. 4° Congr. Intern. 3, 145-150.

(23) WAEGEMANS (G.), 1951 - Latérites et Bauxites. Bull. Agric. Congo Belge, 42, 507-574.

(24) WILDE (S. A.), 1953 - Soil science and semantics. J. Soil Sci. 4, 1, 1-4.

CHAPITRE 11

QUELQUES PROPRIÉTÉS DU SOL EN RELATION AVEC LE FER

INTRODUCTION

Dans ce chapitre seront examinées un certain nombre de propriétés du sol en relation avec les teneurs en fer (hydroxydes ou oxydes) de celui-ci.

On envisagera successivement : la couleur, la structure, la teneur en eau, la fertilité. Sous ce vocable, peut être un peu ambitieux, on examinera quelques incidences des teneurs ou des formes de fer sur le développement des végétaux : chlorose, rôle du fer dans l'assimilabilité des phosphates, toxicité du fer. On examinera plus attentivement le rôle du fer dans une rizière.

1. - LA COULEUR DU SOL ET LE FER

Il est généralement admis que la couleur du sol est dûe, dans une large mesure, à la présence de fer, comme c'est le cas pour certains sédiments(*). Les couleurs vives, rouges ou jaunes, sont dûes à des oxydes ou hydroxydes ferriques. La couleur rouge est provoquée par la présence d'hématite, la couleur jaune à la goethite seule. WAEGEMANS et HENRY (51) ont essayé d'établir une corrélation entre la coloration et l'état d'hydratation du fer, mais n'ont pu établir de relation précise. Ces auteurs concluent que la coloration des latosols est une propriété de surface, et c'est par l'étude de cette surface que le problème de la couleur doit être envisagé.

Des variations de couleur ont été mises en rapport avec la valence du fer : SCHAUFFELBERGER (44) KAMOSHITA et YAMADA (24), MONTARLOT (36), DANIELS, SIMONSON et HORNBY (16). Un sol où existe du fer ferreux a naturellement une coloration assez terne. Lorsque l'oxydation se produit, la couleur devient beaucoup plus vive. DANIELS et al. (16) ont essayé de mettre en corrélation les teneurs en Fe^{2+} et la couleur. Ils ont trouvé que pour des teintes 2,5 Y et 5 Y (du MUNSELL color chart) on ne dépasse pas 0,002 % de Fe^{2+}. Des produits avec des teintes neutres ou gris-verdâtres ont présenté des teneurs supérieures à 0,002 % Fe^{2+}. D'ailleurs, ces teintes changeaient après exposition à l'air. Pour DEL VILLAR (50) au Maroc et en Espagne, les couleurs du sol sont dûes au fer et aux complexes organo-ferriques.

Détermination semi-quantitative - Elle a été tentée par MAIGNIEN(**) qui détermine la couleur d'un échantillon après grillage à 1000°. Les résultats sont très approximatifs puisque la couleur rouge est obtenue à partir de 4 % et qu'on obtient les mêmes valeurs pour 9 % et 18 %.

(*) Cf. Chapitre 2, p. 21.

(**) Cf. Chapitre 9, p. 110.

2. - LA STRUCTURE DU SOL ET LE FER

De nombreux auteurs ont examiné les relations qui pouvaient exister entre la structure du sol et ses constituants. BAVER (6) a montré l'importance des facteurs suivants :

- matériau colloïdal organique,
- colloïdes minéraux,
- forces de cohésion entre les colloïdes.

Les différents auteurs, à l'unanimité, donnent le premier rôle à la matière organique, mais beaucoup d'entre eux donnent aux colloïdes minéraux une importance considérable. Le rôle de métaux comme le calcium semble devoir passer au second plan : LUTZ (31), DVORAKSEK et DVORAKSEK (17), MARTIN (33) ALINARI et SCOTTON (1) MYERS (37).

Toutefois, quelques auteurs dénient au fer et à ses dérivés hydroxylés une influence sur la structure. C'est le cas notamment de PETERSEN (38) pour lequel l'hydroxyde de fer est sans effet sur l'aggrégation de la kaolinite et du sable. CLARK et MAC INTYRE (15), étudiant l'effet du fer sur les propriétés physiques de terra rossa et rendzines d'Australie, estiment que la stabilité des agrégats ne peut être mise en corrélation avec le fer libre. Mais d'autres auteurs, beaucoup plus nombreux, sont d'avis que, bien au contraire, la structure du sol est sous la dépendance du fer du sol.

WALDON et HYDE (52) examinant des sols à bonne structure ont remarqué que, par des traitements aux acides modérés, on enlevait des teneurs assez importantes de fer. FILIPOVICH (18) insiste sur le fait que des sols dépourvus de bases et présentant des teneurs notables en Fe_2O_3 peuvent avoir une bonne structure et que l'accumulation de matière organique dans le sol ne suffit pas, si elle n'est pas accompagnée de fer. KITA et KAWAGUCHI (27) constatent une diminution de la stabilité structurale lors de la réduction de Fe^{3+} en Fe^{2+} dans les rizières. D'autres auteurs (LUTZ) (31) KAWAGUCHI et al (25 à 27), HOUNG et CHEN (20) etc.) sont arrivés à des conclusions semblables. LUTZ (31) examinant des sols ferrallitiques des U.S.A. (Davidson series) constatait une relation précise entre la stabilité des agrégats et les teneurs en fer libre à la fois dans l'horizon A et dans l'horizon B.

Cette relation entre la stabilité des agrégats et le fer a été mesurée par différents auteurs : LUTZ, MERIAUX, KAWAGUCHI et KITA. Il est regrettable que la définition de l'agrégat ne soit pas la même partout, ni la définition de la stabilité. Mme MERIAUX (35) a montré que les agrégats stables dans l'eau (AgO) étaient liés au fer par la relation :

$$AgO = 9,1 + 2,3\ Fe^{3+}.$$

MAC INTYRE (32) a mesuré la macroporosité (lacunes sous 100 cm d'eau) sur différentes rendzines et "terra rossa" où les variations des teneurs en fer et matière organique sont considérables. Il obtient cette fois une corrélation entre la teneur en oxyde de fer de l'argile et la porosité. Le fer est considéré comme responsable de l'agrégation sous la forme d'un complexe fer-matière organique. Différents chercheurs ont étudié la structure de sols très variés : sols hydromorphes divers sur moraines (BRAND, 8) sols de rizières (KAWAGUCHI et KITA, 28) sols ferrallitiques (BATES, 5). Ces auteurs sont d'accord pour reconnaître qu'en absence de matière organique, le fer est responsable de la qualité de la structure.

HACHINSKII (23) a tenté de fournir une explication de la stabilité structurale. Elle serait dûe à une coagulation mutuelle de plusieurs composés, renforcée par des produits insolubles ou peu solubles dans l'eau, comme le calcaire, ou l'hydroxyde ferrique ; la cimentation serait renforcée par l'action de bactéries, champignons, racines des végétaux, etc.. KROTH et PAGE (29) présentent une explication de la floculation mutuelle assez analogue. Enfin, ANTIPOV-KARATAEV et KELLERMAN (2, 3) ont donné une classification des structures basée sur la matière organique, les hydroxydes de fer et alumine, la nature de l'argile, la micromorphologie :

agrégats	humo-argileux	Chernozem
"	humo-ferro-argileux et	Sols bruns forestiers
"	ferro-humique et	
"	fulvo-ferro-humique	Kraznozems
"	humo-fulvo-ferrique	Podzols.

3. - L'EAU DU SOL ET LE FER

Des travaux récents ont porté sur la rétention de l'eau par le sol en relation avec le fer libre du sol(*).

ASHKAR, BODMAN et PETERS (4) examinent les teneurs en eau du sol à 1/3 et 15 atmosphères et répètent les mesures après extraction du fer. Ils constatent une augmentation des teneurs en eau, et concluent que les oxydes de fer tendent à diminuer l'eau disponible. PREBBLE et STIRK (40) ne partagent pas cette manière de voir, et estiment que la rétention de l'eau est en relation avec la teneur en argile et la dispersion de celle-ci qui résulte du traitement à l'hydrosulfite.

4. - ROLE DU FER DANS LA FERTILITE DU SOL

Le fer dans le sol peut être considéré comme un oligo-élément ; mais il est nécessaire pour le développement des végétaux, en quantités plus fortes que pour les autres éléments mineurs. Lorsque ce fer vient à manquer, pour une raison ou une autre, le végétal est atteint d'une maladie de carence : *la chlorose*. Le fer du sol est en relation avec l'assimilabilité de *l'acide phosphorique*. Enfin l'ion ferreux, s'il est présent en quantités importantes, est toxique pour certains végétaux. KLIMAN (28) examinant le cycle biologique du fer, estime que ce métal ne peut être utilisé par les végétaux que sous forme cationique ferreuse. Si du fer ferrique est fourni aux végétaux, celui-ci doit d'abord être réduit par des microorganismes, la matière organique du sol ou des substances réductrices de l'épiderme des racines. Le fer se déplace dans le phloème sous forme ferreuse et se combine à des protéines pour former un anion complexe. Il peut s'accumuler dans certains tissus sous forme ferreuse, rarement sous forme ferrique. Le fer retourne au sol sous la forme d'anion complexe ; il revient alors sous forme cationique et peut être réutilisé. Dans le sol, le fer précipite sous forme de sulfure, sulfate ou bien d'hydroxyde ferrique. Sous la forme anionique, il peut rester en solution à des pH assez basiques.

WALLACE (54) pense que, vu l'insolubilité des produits ferrugineux du sol, il doit y avoir des produits chélatants qui permettent l'assimilation. Il passe en revue les différentes possibilités :

réduction de Fe^{3+} par H^+

dissolution par CO_3 H_2

dissolution par acides secrétés par les racines

chélation par des produits organiques secrétés par les racines.

4.1 - La chlorose

Les microorganismes, comme les végétaux supérieurs, ont besoin de fer pour assurer leur développement. MEIKLEJOHN (34) a pu chiffrer à 6 mg. de fer par litre de solution, la quantité de fer nécessaire pour l'oxydation de l'ammoniaque en nitrate par *Nitrosomonas europea*.

STARKEY (47) a montré que les végétaux inférieurs ont besoin de fer pour former le cytochrome transporteur d'oxygène intercellulaire, non seulement chez les anaérobies mais aussi chez les aérobies. Certains de ces microorganismes accumulent le fer ferrique, d'autres assurent la réduction de Fe^{3+} en Fe^{2+} (Cf. Chapitres 7 et 9).

(*) Il s'agit du fer dissout par l'hydrosulfite de sodium.

Les végétaux supérieurs qui manquent de fer de manière aigüe présentent des symptomes de la chlorose : jaunissement des feuilles, dépérissement de la plante et chute des rendements des récoltes. Cette maladie concerne les citrus de certains états des U.S.A. (Floride) ; elle concerne également certains arbres fruitiers sur sols calcaires.

THORNE et WALLACE (49) passent en revue les causes de la chlorose des arbres fruitiers : manque de fer résultant d'un excès de calcaire, un mauvais drainage, un déséquilibre entre Mn et Fe. WILLIS, KLIMAN estiment que le fer, pour passer dans la plante, doit prendre l'état ferreux ; le potentiel de redox du sol doit également avoir une valeur suffisamment basse. BROWN, HOLMES SHAPIRO, SPECHT et TIFFIN (11) examinant les causes de la chlorose, l'attribuent à une déficience en fer aggravée d'un mauvais équilibre des microéléments. Ils ont pu observer que les extraits de sols où se produit la chlorose avaient un rapport Fe/Cu + Mn plus bas que ceux sans chlorose. Pour contribuer à la connaissance de cette maladie, différents auteurs ont étudié la pénétration du fer dans les tissus végétaux. Pour ROGERS et SCHIVE (42), cette pénétration est essentiellement fonction des solutions des végétaux. Ils constatent que, lorsque le pH est élevé, il n'y a pas de fer soluble ; le fer constitue des accumulations non utilisables. Par contre, lorsque le pH des solutions des tissus est bas, le fer est soluble et distribué partout. C'est la xylème qui permet le transport du fer des racines aux feuilles.

REDISKE et BIDDULPH (41) obtiennent des résultats analogues aux précédents, mais constatent également qu'un excès de phosphore dans la solution nutritive détermine une mauvaise absorption du fer. Si la concentration en phosphore du tissu est trop forte, il y a précipitation de Fe dans les nervures de la feuille qui sont bien vertes, alors que le reste est chlorotique. L'accumulation est forte également dans les racines. C'est donc une véritable chlorose phosphorée.

Les moyens de lutte contre la chlorose ont été recherchés dans différents pays. La manière la plus simple consistait à épandre sur le sol un sel de fer en espérant qu'il serait absorbé par le végétal. La plupart des tentatives de ce genre n'ont guère eu de succès. BREWER et CARR (9) constatent que le fer précipite dans le sol sous forme ferrique et qu'il est, de ce fait, inassimilable. Ils recommandent d'ajouter en même temps que l'engrais minéral, du fumier qui permettra de réduire le fer et de le rendre assimilable. BOISCHOT, DURROUX et SYLVESTRE (7) ont montré que du sulfate ferreux épandu sur un sol calcaire avait pour effet immédiat de déterminer la précipitation d'hydroxyde ferrique, forme difficilement utilisable par les végétaux.

ROYSET (43) en Norvège, essayait de traiter des sols organiques plantés en avoine par du sulfate ferreux. Ici encore, on aboutissait à un échec si le fer était apporté au sol avant le semis ou après la germination. La cause en était attribuable à l'insolubilisation quasi-immédiate du fer. DEMOLON et BASTISSE(*) ont longuement étudié le problème et ont montré qu'il fallait complexer le fer si on voulait le rendre assimilable par les végétaux. Leurs essais ont porté sur la complexation par la silice. Depuis quelques années, toute une gamme de produits chélatants ont été mis en vente, qui permettent une assimilation rapide du fer par les végétaux. Les travaux sur les sequestrants du fer et la lutte contre la chlorose sont considérables. Nous rappellerons ici ceux de WALLACE, LUNT, THORNE, etc. (49, 53, 54).

4.2 - L'assimilation du phosphore.

Il est connu depuis longtemps en milieu acide ou neutre, et en l'absence de quantités importantes de complexants (matière organique par exemple), que le fer se combine à l'acide phosphorique pour donner des phosphates ferriques insolubles et inassimilables. SWENSON, COLE et SIELING (49) examinent le problème de la précipitation des phosphates par le fer et constatent que :

- le pH où la précipitation est maxima se situe entre 2,5 et 3,5.
- le produit formé répond à la formule $Fe\ (H_2O)_3\ (OH)_2\ PO_4\ H_2$
- si le pH augmente, il y a libération de phosphate.

(*) Cf. Chapitre 1, p. 10

Différents anions organiques sont susceptibles d'empêcher la combinaison fer-phosphate ; les hydroxyacides sont particulièrement efficaces. L'acide humique, la lignine, réduisent notablement l'inassimilabilité de l'acide phosphorique ainsi que l'avaient montré DEMOLON et BASTISSE(*), CHAMINADE et al. (12, 13, 14).

Dans les rizières, la submersion améliore l'assimilation du phosphore en provoquant la réduction du phosphate ferrique en phosphate ferreux : SHAPIRO (45, 46).

4.3 - Toxicité du fer ferreux.

WILLIS (55) estime que l'anaérobiose peut faire apparaître du fer ferreux toxique pour de nombreux végétaux, en particulier le riz. Cette toxicité a été étudiée par PONNAMPERUMA BRADFIELD et PEECH (39) qui ont constaté que lorsqu'on plantait du riz dans un sol inondé depuis longtemps, ou normalement mal drainé, cette céréale présentait un mauvais développement et un rendement faible. Les feuilles brunissent et se recroquevillent ; les panicules sont mal formés avec une forte proportion de fleurs stériles ; les racines sont brun-foncé, rugueuses et mal développées.

LOCKARD et MAC WALTER (30) ont étudié expérimentalement la toxicité pour le riz du fer ferreux introduit dans le milieu sous forme de chélate. Ils ont constaté un effet toxique à partir de 20 ppm. Les feuilles brunissent, présentent des taches et peuvent se recroqueviller.

Des mesures de fer ferreux dans le sol ont montré la relation étroite entre le développement de la maladie et le fer ferreux. Le meilleur moyen de lutte était un bon drainage et l'addition de nitrate de sodium pour retarder la réduction(**).

4.4 - Rôle du fer dans le développement du riz dans les rizières inondées.

De nombreux travaux ont porté sur les changements qui ont lieu dans les rizières et qui affectent la croissance du riz. IRI, MARUTA, TAKAHASHI, KUBOTA (21). Ils sont, comme on pouvait s'en douter, en relation étroite avec le potentiel d'oxydo-réduction. L'assimilation du fer n'est possible que pendant l'inondation, lorsque le fer est réduit : BROWN et al. (10, 11), JEFFERY (22), GREENE (19).

On peut estimer avec JEFFERY (22) que les bons rendements obtenus, en rizière inondée, sans apport d'engrais, sont dûs à un Eh bas. Celui-ci est alors responsable de :

a) Une augmentation de l'acide phosphorique assimilable par réduction des phosphates ferriques.

b) Une augmentation de l'azote assimilable.

La plante se protège contre le milieu éventuellement trop réducteur, par un film d'oxygène sur les racines. Mais si la valeur de Eh descend trop bas, le riz ne peut plus prospérer et on assiste à :

a) Une réduction de l'assimilabilité de l'acide phosphorique, une perte excessive d'azote sous forme de gaz.

b) Un développement de composés toxiques (excès de fer ferreux et de sulfures).

(*) Cf. Chapitre 1, p. 10.

(**) Note de l'auteur - Dans certaines plaines de Madagascar, il a été observé que les riziculteurs considéraient comme leurs meilleurs sols ceux qui, après la saison des pluies, pouvaient sécher en donnant de larges fentes de retrait assurant une bonne aération du sol.

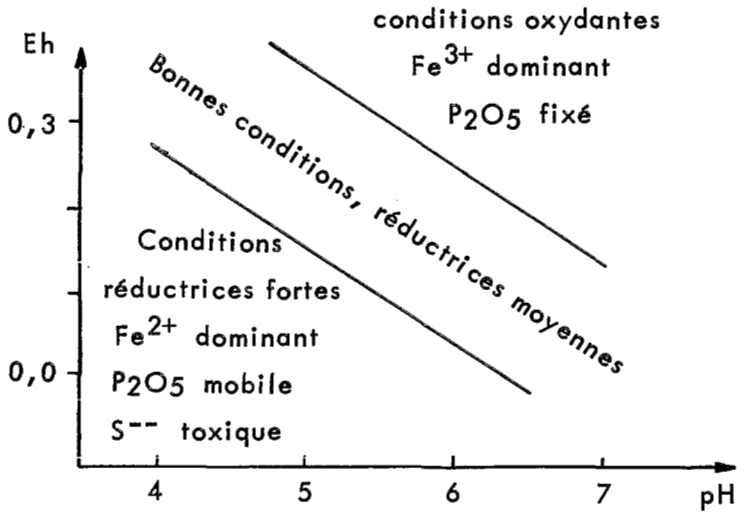


Fig. 25

JEFFERY (22) étudiant les conditions de la riziculture en relation avec Eh et les teneurs en Fe^{2+} propose d'utiliser une équation telle que :

$$r\ E_h = E_h + 0,180\ pH.$$

Il établit ce qu'on peut appeler, pour une rizière, les conditions oxydantes, les conditions réductrices normales et les conditions réductrices extrêmes.

Degré d'Oxydation	r E_h	Concentr. Fe^{2+}	Conditions du sol
Conditions oxydantes	1,34	tout en Fe^{3+}	Sol normalement aéré ; N et P moins assimilables
	1,34	10^{-5}	Fe^{2+} passe en solution
Bonnes cond. réduct.	1,27 1,21	10^{-4} Fe^{2+} et Fe^{3+} 10^{-3}	Bon développement riz ; N et P assimilables ; racines protégées.
	1,15	10^{-2}	peut-être toxicité Fe^{2+}
Réduct. extr.	1,15 1,01	tout en Fe^{2+}	trop de Fe^{2+} trop de SH^2

RESUME ET CONCLUSIONS

Le fer, par ses oxydes et hydroxydes, est responsable de la couleur du sol : couleurs vives jaunes ou rouges lorsque le métal est à la valence 3 ; grises et ternes lorsqu'il est réduit. Il n'a pu toutefois être établi de relation quantitative entre la couleur et la teneur en fer. La couleur est une propriété en relation avec la surface des particules.

Un certain nombre de propriétés physiques sont en relation avec les teneurs en hydroxydes du sol. La structure a été étudiée par de nombreux auteurs et une relation entre la teneur en agrégats stables dans l'eau et la teneur en fer a été proposée. Le fer, en l'absence de matière organique, est le responsable de la structure. Relativement peu d'explications ont été proposées. La seule envisagée par les chercheurs ayant étudié ce problème est une coagulation mutuelle de plusieurs composés (dont l'hydroxyde ferrique). La cimentation de l'ensemble serait assurée par l'action d'organismes vivants (et surtout celle de leurs secrétions).

On a pensé que les hydroxydes de fer seraient responsables de la rétention de l'eau par le sol, mais ceci a été infirmé.

Le fer doit être considéré pour les végétaux comme un oligo-élément. Lorsqu'il vient à manquer pour une raison ou une autre (excès de calcaire déterminant précipitation de Fe^{3+} dans le sol, déséquilibre entre Fe et Mn), une maladie caractéristique se développe : *la chlorose*. Les moyens de lutte comportent essentiellement l'emploi de produits complexants ou sequestrants permettant l'assimilation commode du fer par la plante sans qu'il y ait fixation excessive dans le sol.

Le fer est responsable de l'insolubilisation de l'acide phosphorique dans les sols acides. On peut lutter contre cette insolubilisation par apport de produits complexants (humus, lignine, etc.).

Un excès de fer ferreux est parfois observé dans les rizières présentant un mauvais drainage. On note alors un développement défectueux de la plante contre lequel on peut lutter efficacement par une aération du sol. On a pu établir que des concentrations supérieures à 10^{-2} étaient néfastes pour le riz.

BIBLIOGRAPHIE

(1) ALINARI (E.), SCOTTON (G.I.), 1954 - Il diverso compartamento dei sali ferroso-ferrici come agenti influenzanti le proprieta fisiche del suelo. Ann. sper. Agric. 8, 899-917.

(2) ANTIPOV-KARATAEV (I.N.), KELLERMAN (V.V.), 1960 - Analisi chimico-colloidale degli aggregati del terreno. Agrochimica. 4, 199-208.

(3) ANTIPOV-KARATAEV (I.N.), KELLERMAN (V.V.), 1960 - The soil aggregate and its colloidal chemical analysis. Sborn. Trud. agron. Fiz. 8, 121-130.

(4) ASHKAR (M.A.), BODMAN (G.B.), PETERS (O.B.), 1956 - Sodium hyposulfite soluble iron oxide and water retention by soils. Proc. Soil Sci. Soc. Amer. 20, 352-356.

(5) BATES (J.A.R.), 1960 - Studies on a Nigerian forest soil. I The distribution of organic matter in the profile and in various soil fractions. J. Soil Sci. 11, 246-256.

(6) BAVER (L.D.), 1948 - Soil Physics, Wiley and sons, New York, 398 p.

(7) BOISCHOT (P.), DURROUX (M.), SYLVESTRE (G.), 1950 - Etude sur la fixation du fer et du manganèse dans les sols calcaires. Ann. Agron. 307-315.

(8) BRAND (F.C.), 1961 - Die Ergebnisse von Bodenstrukturantersuchungen einiger aus Riss Grund morëne und aus loëss entwickelter Bodentypen. Z. Acker und Pf. Ban. 112, 341-376.

(9) BREWER (P.H.), CARR (P.H.), 1927 - Fertility of a soil as related to the forms of iron and manganese. Soil Sci. 23, 165-173.

(10) BROWN (J.C.), HOLMES (R.S.), SHAPIRO (R.E.), SPECHT (A.W.), 1955 - Effect of P and Cu on iron chlorosis of rice in flooded and non flooded soils and the associated enzymatic activity. Soil Sci. 79, 363-372.

(11) BROWN (J.C.), HOLMES (R.S.), TIFFIN (L.O.), 1959 - Hypothesis concerning iron chlorosis Soil Sc. Soc. Am. Proc. 23, 3, 231-234.

(12) CHAMINADE (R.), 1944 - Les formes du phosphore dans le sol. Ann. Agron. 1, 1-53.

(13) CHAMINADE (R.), SEGALEN (P.), VISTELLE (R.), 1947 - Influence de l'humus sur l'évolution de l'acide phosphorique dans un sol latéritique. Ann. Agron. 4, 530-535.

(14) CHAMINADE (R.), VISTELLE (R.), 1947 - Contribution à l'étude expérimentale du rôle de l'humus dans les sols. Ann. Agron. 4, 536-544.

(15) CLARK (R.M.), MC INTYRE (D.S.), 1956 - The physical properties of some Terra rossa and rendzina soils. CSIRO. Soils div. Rept. 2/56 pp. 7.

(16) DANIELS (R.B.), SIMONSON (G.H.), HORNBY (R.L.), 1960 - Ferrous content and color of sediments. Soil Sci. 378-382.

(17) DVORACSEK (M.) et DVORACSEK (M.), 1957 - The quality of micro-agregates in virgin grassland and cultivated soils. Agrokém. Talajt 6, 283-296.

(18) FILIPOVICH (Z.S.), 1956 - Absorption of colloids by soils and the formation of structure. Pochvov. 2, 16-26.

(19) GREENE (H.), 1963 - Prospects in soil Science. J. Soil Sci. 14, 1, 1-11.

(20) HOUNG (KUN-HUANG), CHEN (TSEN-TUO), 1959 - Certain physico-chemical properties of the Pinchen clay and the function of its free iron oxide and organic matter. Proc. Soil Sc. Soc. Amer. 23, 270-273.

(21) IRI (H.), MARUTA (I.), TAKAHASHI (I.), KUBOTA (M.), 1957 - The variations of ferrous iron content and soil profiles under flooded conditions of the rice field. Soil Plant Food. 3, 36-47.

(22) JEFFERY (J.W.O.), 1961 - Defining the state of reduction of a paddy soil. J. Soil Sci. 12, 172-179.

(23) HACHINSKII (N.A.), 1960 - Nature and formation of the mechanical stability and waterstable structure of soils. Sborn. Trud. Agron. Fiz. 8, 111-120.

(24) KAMOSHITA (Y.), YAMADA (Y.), 1956 - The effect of free iron on soil colour. J. Sci. Soil Tokyo 27, 77-78.

(25) KAWAGUCHI (K.), KITA (D.), 1957 - Mechanical and chemical constituants of water-stable aggregates of paddy soil with relationship to the aggregate size. Soil and plant food. 3, 22-28.

(26) KAWAGUCHI (K.), KITA (D.), 1958 - Stability of aggregates in paddy soils and some factors affecting the stability. J. Sci. Soil (Tokyo 29), 47-50. Abs. in Soil and Plant Food 4, 95.

(27) KAWAGUCHI (K.), KITA (D.), 1958 - The stability of air-dry aggregates (clods) separated from horizons of dry rice fields and some factors affecting their stability. I The aggregate stability of some clay loam paddy soils. J. Sci. Soil (Tokyo 29), 233-236. Abs. - in Soil and Plant Food 4, 104-105.

(28) KLIMAN (S.), 1937 - The importance of ferrous iron in plants and soils. Proc. Soil Sc. Soc. Amer. 2, 385-8.

(29) KROTH (E.M.), PAGE (J.B.), 1946 - Aggregate formation in soils with special reference to cementing substances. Proc. Soil Sci. Soc. Amer. 11, 27-34.

(30) LOCKARD (R.G.), Mc WALTER (A.R.), 1956 - Effects of toxic levels of sodium, arsenic, iron and aluminium on the rice plant. Malayan Agric. jour. 39, 256-267.

(31) LUTZ (J.F.), 1936 - Relation of free iron in the soil to aggregation. Proc. Soil Sci. Soc. Amer. 1, 43-45.

(32) MAC INTYRE (D.S.), 1956 - The effect of free ferric oxide on the structure of some Terra Rossa and Rendzine Soils. J. Soil Sci. 7, 2, 302-306.

(33) MARTIN (J.P.) et al., 1955 - Soil aggregation. Advances in agronomy VII.

(34) MEIKLEJOHN (J.), 1953 - Iron and the nitrifying bacteria. J. Gen. Microb. 8, 58-65.

(35) MERIAUX (S.), 1958 - Stabilité structurale et composition des sols. C.R. Acad. Agric. 44, 799-803.

(36) MONTARLOT (G.), 1951 - Génèse d'un sol marneux brun-jaunâtre sur roche marneuse grise et phénomènes d'érosion. Ann. Agron. 2, 825-827.

(37) MYERS (H.E.), 1937 - Physico-chemical reactions betiveen organic and inorganic soil colloids as related to aggregate formation. Soil Sci. 44, 331-359.

(38) PETERSON (J.B.), 1946 - The role of clay minerals in the formation of soil structure. Soil Sci. 61, 247-256.

(39) PONNAMPERUMA (F.N.), BRADFIELD (R.), PEECH (M.), 1955 - Physiological disease of rice attributable to iron toxicity. Nature, 175-265.

(40) PREBBLE (R.E.), STIRK (G.B.), 1959 - Effect of free iron oxide on range of available water in soils. Soil Sci. 88, 4, 213-217.

(41) REDISKE (J.H.), BIDDULPH (O.), 1953 - The absorption and translocation of iron. Plant Physiol. 28, 4, 576-593.

(42) ROGERS (C.H.), SCHIVE (J.W.), 1932 - Factors affecting the distribution of the iron in plants. Plant Physiol. 7, 22è-232.

(43) ROYSET (S.), 1946 - Iron deficiency on organic soils in the coastal valleys. Tidskr. Norske Landb.

(44) SCHAUFFELBERGER (P.), 1951 - La arcilla de los suelos tropicales. Bol. Tec. Fed. Nac . Caf. Columbia. 1, 5, 29-46.

(45) SHAPIRO (R.E.), 1958 - Effect of flooding on availability of phosphorus and nitrogen. Soil Sci. 85, 190-197.

(46) SIDERI (D.L.), 1936 - On the formation of structure in soils. Synthesis of aggregates, on the bonds uniting clays with sands and clay with humus. Soil Sci. 42, 462-479.

(47) STARKEY (R.L.), 1955 - Relations of micro-nutrients to development of microorganisms. Soil Sci. 79, 1-14.

(48) SWENSON (R.M.), COLE (C.V.), SIELING (D.H.), 1949 - Fixation of phosphate by iron and aluminum and replacement by organic and inorganic ions. Soil Sci. 67, 3-22.

(49) THORNE (L.), WALLACE (A.), 1944 - Some factors affecting chlorosis in high lime soils . ferrous and ferric iron. Soil Sci. 57, 299-312.

(50) VILLAR (del H.), 1950 - Contribution al estudio comparado de las tierras negras de Andalucia y de Marruecos. An. Eda.Fisiol. Veg. 9, 251-278.

(51) WAEGEMANS (G.), HENRY (S.), 1954 - La couleur des latosols. C.R. 5° Conf. Sci. Sol 2, 384-389.

(52) WALDON (T.A.), HYDE (J.C.), 1942 - Some chemical properties of soil organic matter. Soil Sc. 54, 343-352.

(53) WALLACE (A.), 1956 - Symposium on the use of metal chelates in plant nutrition. Palo Alto Calif USA, 80 p.

(54) WALLACE (A.), 1963 - Role of chelating agents on the availability of nutrient to plants. Proc. Soil Sc. Soc. Amer. 27, 2, 176-179.

(55) WILLIS (L.G.), 1936 - Evidence of the significance of oxidation-reduction equilibrium in soil fertility problems. Proc. Soil Sc. Soc. Amer. 1, 291-7.

CHAPITRE 12

LES TECHNIQUES D'EXTRACTION DU FER DU SOL

1. - CLASSIFICATION DES PRODUITS FERRUGINEUX ET DES REACTIFS D'EXTRAC - TION

L'extraction du fer du sol et en particulier cette fraction qualifiée de "libre" a intéressé les pédologues depuis fort longtemps, puisque dès 1877, VAN BEMMELEN se penchait sur cette question.

En fait, le problème qui demeure encore incomplètement résolu, se présente de la manière suivante : le fer dans le sol peut se trouver engagé dans les combinaisons suivantes :

- minéraux primaires des roches (amphiboles, pyroxènes, etc.).
- silicates phylliteux de Al et Fe (montmorillonites, illites, vermiculites, etc.).
- oxydes et hydroxydes cristallisés et amorphes.
- complexes (et chelates) naturels où le fer est engagé dans des combinaisons organiques sous une forme non ionique.

Dans le premier groupe de minéraux, le fer se trouve engagé dans des combinaisons assez solidement charpentées, quand le minéral est inaltéré, sous les formes ferreuse et ferrique. Il est nécessaire de s'adresser, pour extraire le fer, à des réactifs (acides) énergiques et chauds, après avoir réduit l'échantillon en poudre très fine. Lorsque le minéral est en voie d'altération et que l'ossature du minéral commence à se dégrader, il va de soi que l'attaque est beaucoup plus facile.

Dans les silicates de Fe et Al, le fer se trouve engagé sous forme Fe^{2+} ou Fe^{3+}, dans la couche octaédrique des phyllites. Un tel feuillet ferrifère, qui dans la nature ne subsiste que dans des milieux neutres ou alcalins, est particulièrement sensible à tous les réactifs acides ou même neutres. De nombreux chercheurs ont montré que le réseau de certaines phyllites était sensible à la plupart des réactifs utilisés en chimie ou physique des sols (FRIPIAT, GASTUCHE, RONDELET, CHAUSSIDON) et qu'en fait, soit l'Al soit le Fe, soit les deux, étaient extraits du réseau. MUKHERJEE et al ont montré qu'un sel neutre suffisait à extraire le fer et l'alumine des réseaux.

Parmi les oxydes et hydroxydes, les produits sont souvent bien cristallisés et sous forme ferrique. Ici encore, des réactifs énergiques acides paraissent seuls convenir au premier abord, Mais on a pensé que, en faisant passer le fer sous la forme ferreuse, on le solubiliserait beaucoup plus facilement. De nombreuses techniques basées sur la réduction de Fe^{3+} en Fe^{2+} ont pris naissance ; elles sont biologiques (réduction par des microorganismes)(*), chimiques en milieu acide ou alcalin. Pour éviter la reprécipitation du fer, on adjoint souvent un complexant, de manière à être sûr de maintenir le métal en solution.

Les complexes naturels (matière organique - fer ou matière organique fer - argile) sont extraits par d'autres complexants. Des réactions sont basées sur l'emploi de chélates (EDTA, tartrate, pyrophosphate, etc.) seuls ou en combinaison avec un autre type de réactif. Les complexes peuvent être détruits par un oxydant qui supprime le "ligand". Des techniques basées sur ce principe ont été mises au point ces dernières années pour estimer le fer impliqué dans ces combinaisons.

(*) Ou plutôt les produits de leur métabolisme.

Enfin, malgré tous les efforts, l'on n'est jamais très sûr que le fer extrait correspond bien à la fraction que l'on cherche et que, si on a bien obtenu toute la fraction désirée, on n'a pas en même temps extrait partiellement une ou plusieurs autres fractions. Pour pallier à cette difficulté, des chercheurs belges ont fait porter leurs efforts sur des techniques cinétiques qui permettent de doser avec un seul réactif plusieurs constituants. Les méthodes d'extraction seront présentées de la manière suivante :

- extraction par les réactifs concentrés et forts.
- extraction après réduction de Fe^{3+} en Fe^{2+}.

  microorganismes

  milieu acide

  milieu neutre ou alcalin.

- extraction par complexants.
- étude cinétique de l'extraction.

2. - ACTION DES REACTIFS CONCENTRES ET FORTS

Les réactifs utilisés sont ceux de la chimie minérale classique (acides chlorhydrique, nitrique, sulfurique, fluorhydrique, etc.). On peut ranger dans cette rubrique les fusions aux carbonates de sodium et potassium, au bisulfate de potassium, au bioxyde de sodium, etc.. Ces techniques ont pour but d'extraire la totalité du fer existant dans l'échantillon. L'on se reportera, pour les méthodes mises en oeuvre, aux traités de chimie analytique classiques.

Une méthode basée sur l'emploi de réactifs acides concentrés et chauds a été mise au point par BAEYENS (3) pour l'attaque des sols tropicaux et le dosage de leurs constituants. Cette méthode est utilisée couramment par le service des sols du CST et préconisée par OLLAT et PELLOUX (27), soit sur les sols totaux, soit sur la fraction argile. Elle permet la mise en solution de tous les oxydes et hydroxydes, assure l'attaque des minéraux argileux. Après séparation des minéraux inattaqués (quartz, tourmaline, etc.) ; on insolubilise la silice. Dans le filtrat, on dosera le fer, l'alumine, le titane, etc.. Cette méthode ne permet pas de doser le fer ferreux de l'échantillon.

Pour estimer le fer ferreux d'un échantillon, on opère par attaque sulfurique ou sulfo-fluorhydrique dans un courant d'azote pour éviter toute oxydation du fer ferreux.

3. - EXTRACTION DU FER PAR REDUCTION

3.1 - Action des microorganismes.

Différentes méthodes utilisant des microorganismes pour le dosage de certains éléments minéraux ont été élaborées, principalement par ALLISON et SCARSETH et WANG et TCHAN (40).

Méthode ALLISON et SCARSETH (2). On introduit dans un erlenmeyer un poids donné de sol ou d'argile et on ajoute 5 % de son poids en sucre. On couvre avec de l'eau et bouche le flacon. Après une incubation de 5 à 10 jours, l'échantillon noircit, ce qui indique que la réduction s'est produite. S'il y a beaucoup de fer dans l'échantillon, l'opération est à répéter.

Méthode WANG et TCHAN (40). Les *Azotobacter* produisent une substance noire en attaquant le benzoate de sodium. La production de cette manière noire est proportionnelle à la quantité d'un élément minéral, pris en particulier, dans un milieu de culture. Des milieux sans azote ont été additionnés de quantités connues de fer et le poids de matière obtenue a été mesuré. On ajoute au milieu sans fer un poids connu de terre, et d'après le poids de matière obtenu, on détermine la quantité de fer. Le fer ainsi dosé peut être considéré comme le fer utilisable par les végétaux.

STAPPE et WETTER (35) préconisent une méthode biologique du même genre en utilisant un milieu de culture carencé en fer. Le microorganisme choisi est *Aspergillus niger*.

Réduction de Fe^{3+} en Fe^{2+} en milieu acide.

Les méthodes de réduction utilisées peuvent se diviser en trois groupes :

a) Méthode faisant intervenir l'hydrogène sulfuré.

b) Méthode faisant intervenir l'hydrogène naissant produit par le magnésium ou l'aluminium.

c) Méthode faisant intervenir l'hydrogène naissant produit par l'hydrosulfite de sodium.

3.2 - Réduction par l'hydrogène sulfuré.

La mise en oeuvre de cette méthode revient à TRUOG et DROSDOFF, et leurs collaborateurs entre 1935 et 1941. Trois techniques ont été successivement proposées, toutes trois impliquant l'utilisation de l'hydrogène sulfuré.

La première (11) consiste à produire dans une suspension de sol dans l'eau, de l'hydrogène sulfuré naissant. Celui-ci est obtenu en faisant réagir de l'acide oxalique sur du sulfure de sodium. La deuxième technique (10) est basée sur le barbotage dans la suspension de gaz sulfhydrique dans un milieu ammoniacal et tiède. Dans la troisième (38), on sature la suspension avec de l'hydrogène sulfuré et on neutralise à l'ammoniaque. Dans les trois cas, on obtient une réduction et une solubilisation efficaces du fer du sol. Les auteurs qui travaillent sur des sols ferrallitiques du Sud-Est des U.S.A. obtiennent une solubilisation quasi-complète du fer du sol.

Une objection peut être faite à l'utilisation de sulfures protecteurs de gaz sulfhydrique nauséabond et dangereux. Aussi, d'autres chercheurs se sont orientés vers des méthodes de réduction où l'agent réducteur était l'hydrogène naissant.

3.3 - Réduction par l'hydrogène naissant.

JEFFRIES (16) a mis au point une méthode où l'hydrogène naissant est produit par l'action d'un ruban de magnésium sur un tampon acide oxalique - oxalate de potassium destiné à maintenir le pH à 3,7 - 4,2. Cette technique a été utilisée et appréciée aux U.S.A. par RICE et LEVICK (30), en Australie par WILLIAMS (39), au Pakistan par KARIM (19).

DION (9) a estimé que le pH était trop bas et qu'on risquait d'attaquer le réseau des minéraux argileux présents. Aussi a-t-il préconisé l'emploi d'une solution de tartrate d'ammonium et acide tartrique sur l'aluminium. Le pH se stabilise au voisinage de 6,4. Ces techniques sont réputées n'attaquer que très peu le réseau des silicates, à condition que l'opération soit rapidement exécutée (15 à 30 min.). Kaolinite, montmorillonite muscovite et hydromica paraissent peu affectés, tandis que la nontronite(*) est au contraire fortement attaquée par ces techniques. Les rayons X confirment toutefois que l'hématite, la goethite sont bien dissous. La présence d'acides organiques chélatants, tels que l'acide oxalique, ou l'acide tartrique, a pour effet d'assurer le maintien en solution du fer au pH de la réaction, mais elle a pour inconvénient de nécessiter la destruction de ces acides avant le dosage du fer.

Réduction par l'hydrogène naissant en milieu faiblement acide ou alcalin.

Dès 1934, GALABUTSKAYA et GOVOROVA (13) utilisaient l'hydrosulfite de sodium pour réduire et enlever les oxydes et hydroxydes de fer dans le blanchiment des kaolinites. En 1950, DEB (7) utilisait ce produit pour extraire et doser le fer dans les sols et minéraux. Il opérait en milieu tartrique, de manière à maintenir le fer solubilisé. Par la suite, MITCHELL et MAC KENZIE (26) ont repris l'étude de cette méthode et au lieu d'opérer en milieu tartrique ont ajouté de la soude diluée pour remonter le pH. Cette manière d'opérer avait essentiellement pour but d'éviter l'introduction d'anions organiques dans le milieu et faciliter le dosage ultérieur.

(*) Le passage de Fe^{3+} à Fe^{2+} a pour effet d'augmenter le rayon ionique et par conséquent d'amener des distorsions et ruptures dans la couche octaédrique.

Cette méthode a été très largement suivie, et de nombreux chercheurs ont estimé que l'hydrosulfite était le réducteur tout indiqué pour extraire le fer libre des sols soit en milieu tartrique, soit en milieu sodique (ASHKAR et al(*), HANISET et WAEGEMANS (15) etc.).

MAC KENZIE (23) effectue de nombreuses déterminations avec l'hydrosulfite comme réactif d'extraction et conclut à la validité et l'intérêt de la méthode.

Deux modifications importantes de cette méthode ont été apportées par AGUILERA et JACKSON (1).

La première a concerné le pH qui a été porté à 7,3 ; la seconde le milieu complexant. Ces deux auteurs opèrent en présence de citrate trisodique et acide citrique et ajoutent également de l'EDTA. Un peu plus tard, MEHRA et JACKSON (24) ont apporté de nouvelles modifications à la méthode en tamponnant le mélange citrate-dithionate avec du bicarbonate de sodium. Dès 1959, SAUNDERS (33) observait que le réactif neutre dithionate-citrate dissolvait des quantités appréciables d'aluminium.

4. - EXTRACTION PAR LES COMPLEXANTS ET D'AUTRES REACTIFS

4.1 - **Extraction par les complexants.**

Le plus anciennement utilisé est l'acide oxalique qui, en plus de son pouvoir complexant pour le fer et l'alumine, est faiblement acide et réducteur. TAMM (37) en 1922 a préconisé un mélange acide oxalique-oxalate tamponné à pH 3,4. Cet acide a été également préconisé par de nombreux chercheurs : LUNDBLAD, DROSDOFF, DEMOLON (8) qui utilisent une solution à 2 %. Des chercheurs japonais ont également utilisé l'acide oxalique dans l'étude des mouvements du fer dans les sols de rizières : KAWAGUCHI et MATSUO (20). Cet acide a été également employé par des chercheurs belges dans leur étude sur la cinétique de la dissolution du fer dans les sols.

L'utilisation systématique de l'acide oxalique dans le cas des sols tropicaux parait toutefois difficile car, avec KAWAGUCHI et MATSUO, on peut constater que :

- pour un même poids de sol, le fer extrait par une solution d'acide oxalique diminue avec la concentration de l'acide.
- pour une même concentration, le fer extrait diminue lorsque le poids de sol augmente.

En fait, les quantités de fer extrait sont faibles. L'acide oxalique a été estimé devoir attaquer le réseau des silicates et JUNG (17) a préféré utiliser l'acide tartrique à pH 5,3. D'HOORE(**) a utilisé l'acide citrique à pH 5,5.

Autres complexants. Les réactifs complexant le fer ont été, à la suite d'AGUILERA et JACKSON, employés pour extraire ce métal du sol. STEFANOVITS (34), LIANI (20) etc., ont utilisé l'EDTA seul. Mais on ne voit pas encore très bien à quelle fraction correspond le fer extrait de cette façon.

4.2 - **Réactifs divers,**

Les techniques variées dont le principe est proche de l'une ou l'autre des méthodes d'extraction précédemment passées en revue sont également décrites dans la littérature. Elles extraient des quantités de fer variables dont la correspondance avec une forme existant dans le sol n'est pas forcément apparente. BARON (4) extrait de petites quantités de fer par une solution tamponnée à pH 4 par des quantités appropriées d'acide acétique, acétate et sulfate d'ammoniaque. KAMOSHITA et KOBAYASCHI (18) extraient du fer en traitant le sol avec un acide 0,05 N. PADICK (29) préconise un test colorimétrique simple pour l'extraction du fer par le thioglycolate de calcium (ce produit est un complexant du fer). Un dosage colorimétrique est possible après traitement à l'ammoniaque. OLSON (28) opère des extractions avec de l'acétate d'ammonium tamponné à pH 4,8. Il estime qu'au moins une partie du fer dissout existe dans le sol, combiné à des produits organiques.

(*) Cf. Chapitre 11, p. 125.

(**) Cf. Chapitre 9, p. 110.

5. - EXTRACTION PAR DISSOLUTION PHOTOLYTIQUE

DEB (7), SCHOFIELD (34) ont montré, en 1950, que l'extraction du fer par l'acide oxalique était sensible à la lumière. En 1963, de ENDREDY (12), en éclairant avec une lampe à vapeur de mercure les solutions d'extraction (acide oxalique - oxalate d'ammonium de pH 3,25) obtient de meilleurs résultats qu'avec aucune autre technique utilisée jusqu'à présent. Les sols tropicaux, riches en hématite et goethite donnent de très bons résultats. Les montmorillonites ferrifères sont déferrifiées sans que le réseau du minéral argileux soit atteint. Par contre, la nontronite est complètement détruite.

6. - CINETIQUE DE L'EXTRACTION

Des chercheurs belges ont tenté de déterminer à la fois la nature du composé dissout par un réactif approprié et la quantité présente.

GASTUCHE, VIELVOYE et DONDEYNE (14), ont préconisé l'acide oxalique bouillant comme solution d'extraction. RONDELET (32) opère avec une colonne d'extraction et fractionne les solutions en fonction du temps (toutes les 10 minutes, puis 30 minutes, puis 60 minutes, puis 120 minutes, etc.). Il détermine les teneurs en fer de chaque fraction et établit la courbe de dissolution. A partir de ce graphique, il détermine les vitesses instantanées de dissolution qui permettent d'établir les équations cinétiques de dissolution des différents composés, et dès lors d'en calculer la teneur. Cette méthode, peut-être longue, doit contribuer de manière marquante à l'identification et l'estimation des composés ferrugineux du sol.

7. - LE FER FERREUX DU SOL

Il est souvent intéressant de pouvoir extraire et doser le fer ferreux d'un sol sans qu'il soit confondu avec le fer ferrique. Les modes d'extraction sont variables. MISRA (25) recommande d'agiter le sol avec SCNK alcoolique et mesurer la couleur. On ajoute une goutte d'eau oxygénée, et voit s'il y a une augmentation de la couleur. BREWER et CARR(*) préconisent l'extraction avec SO_4 H_2 0,5 N. Le sulfate ferreux est dosé avec un oxydant comme le bichromate de potassium. IGNATIEFF(**) extrait le fer ferreux avec une solution de chlorure d'aluminium à 3 % et dose le fer ferreux avec $\alpha\alpha'$dipyrridyle. LIU (C.K.) YU (T.J.) (22) extraient le fer ferreux avec une solution à pH 2,5, un rapport sol/eau 1/20 et un temps d'agitation de 5 min. Le fer ferreux est estimé exister à l'état d'hydroxyde, de sulfure et de bicarbonate.

8. - RESUME ET CONCLUSIONS

De nombreuses techniques ont été élaborées pour extraire les produits ferrugineux du sol. Les réactifs acides et forts ne font aucune distinction entre les produits en présence, aussi toute une gamme d'extractants ont été sélectionnés. Les réducteurs ont été largement employés.

Les uns sont biologiques et utilisent les propriétés de certains microorganismes qui provoquent la réduction de Fe^{3+} en Fe^{2+}. Les autres sont minéraux : l'hydrogène sulfuré a été souvent utilisé. Toute une gamme de réactifs produisant de l'hydrogène naissant a été mise au point : magnésium-tampon oxalate, aluminium-tampon tartrate. Le dernier en date est l'hydrosulfite de sodium associé ou non à un complexant. Les complexants seuls ont été également longtemps utilisés : acides oxalique (surtout) et tartrique. Enfin, différents mélanges acides ont été également préconisés.

(*) Cf. Chapitre 11, p. 122.

(**) Cf. Chapitre 7, p. 79.

Devant la multiplication des méthodes d'extractions, on a été tenté de les comparer entre elles afin d'en apprécier la valeur. C'est ce qu'ont fait divers auteurs comme BETREMIEUX et ROBICHET. BETREMIEUX (5) a comparé deux méthodes d'extraction à l'acide oxalique : DEMOLON et TAMM et celle à l'hydrogène sulfuré de DROSDOFF et TRUOG, et a pu constater que cette dernière extrayait 5 à 8 fois plus de fer que les premières. ROBICHET (31) a comparé toutes les méthodes en usage et a pu constater que celle qui donnait les résultats les plus faibles était celle de TAMM (à peine 10 % du fer présent), tandis que celles de DROSDOFF et TRUOG et celle de JEFFRIES donnaient des résultats comparables et moyens (40 à 80 %). Celle de DEB fournissait généralement les meilleurs rendements (70 à 100 %). De plus, cette méthode attaque peu certains silicates comme les chlorites. La meilleure méthode semble être celle présentée par ENDREDY qui utilise une solution oxalique irradiée par une lumière riche en ultra-violet.

La technique cinétique préconisée par RONDELET doit permettre d'envisager une combinaison du fractionnement des formes du fer et du dosage de chaque fraction.

Certains auteurs comme CLARIDGE (6) ont essayé d'utiliser les résultats fournis par les déterminations de fer libre pour estimer le degré d'évolution des sols. Celui-ci compare le fer libre extrait par l'hydrosulfite de sodium (tamponné à pH 7 par du citrate d'ammonium) et le fer total obtenu par fusion au bi-oxyde de sodium et établit le rapport fer libre sur fer total qui lui sert à classer les sols suivant leur degré de développement.

BIBLIOGRAPHIE

(1) AGUILERA (N.H.), JACKSON (M.L.), 1953 - Iron oxide removal from soils and clays. Proc. Soil Sci. Soc. Amer. 17, 4, 359-364.

(2) ALLISON (L.E.), SCARSETH (G.D.), 1942 - A biological reduction method for removing free iron oxide from soils and colloidal clays. J. Amer. Soc. Agron. 34, 616.

(3) BAEYENS (J.), 1936 - Les sols du Bas-Congo. Bruxelles, p. 181-2.

(4) BARON (H.), 1955 - Gemeinsame Extraktion und chemische Bestimmung des Leichtlövichen Anteils der Mikronëhrstoffe B, Fe, Co, Cu, Mn, Zn in Böden. Lendw. Forsch. 7, 82-89.

(5) BETREMIEUX (R.), 1949 - Sur le dosage des sesquioxydes hydratés libres. Comparaison sommaire de trois méthodes. Bull. Agric. Congo Belge Vol. XL, 1, 127-132.

(6) CLARIDGE (G.G.C.), 1962 - Extractable iron in relation to soil classification. N.Z.J. Sci. 5, 269-278.

(7) DEB (B.C.), 1950 - Estimation of free iron oxides in soils and clays and their removal. J. Soil Sci. 1, 212-220.

(8) DEMOLON (A.), 1926 - Thèse, Paris.

(9) DION (H.G.), 1944 - Iron oxide romoval from clays and its influence on base-exchange properties and X ray diffraction patterns of the clays. Soil Sci. 58, 411-424.

(10) DROSDOFF (M.), 1941 - The determination of free iron oxides in soil colloids. Proc. Soil Sci. Soc. Amer. 6, 131-132.

(11) DROSDOFF (M.), TRUOG (E.), 1935 - A method for removing and determining the free iron oxides in soil colloids. J. Amer. Soc. Agron. 27, 312-317.

(12) ENDREDY (A.S. de), 1963 - Estimation of free iron oxides in soils and clays by a photolytic method. Clay Miner. Bull. 29, 5, 209-217.

(13) GALABUTSKAYA (E.), GOVOROVA (R.), 1934 - Bleaching of Kaolin. Mineral Syre 9, 27-32.

(14) GASTUCHE (M.C.), VIELVOYE (L.), DONDEYNE (P.), 1957 - Dosage de l'oxyde d'aluminium libre dans les argiles. Pédologie 7, 74.

(15) HANISET (P.), WAEGEMANS (G.), 1949 - Solubilisation des sesquioxydes de fer libre du sol. C.R.A.S, 229, 1168-70.

(16) JEFFRIES (C.D.), 1946 - A rapid method for the removal of free iron oxides in soil prior to petrographic analysis. Proc. Soil Sci. Soc. Amer. 11, 211-2.

(17) JUNG (E.), 1934 - Z. Pflanz.Düng 35 A, 37-46.

(18) KAMOSHITA (Y.), KOBAYASHI (K.), 1952 - The qualitative test for easily soluble iron in soils. J. Sci. Soil Man. Japan 22, 328-330.

(19) KARIM (A.), 1953 - A method for the determination of free iron oxide in soil and clay. Pakistan J. For. 3, 48-50.

(20) KAWAGUCHI (K.), MATSUO (Y.), 1960 - The principle of mobilization and immobilization of iron oxides in soils and its application to the experimental production of podzolic soil profiles. C.R. 7° Conf. Intern. Sci. So. V 42, 305-313.

(21) LIANI (A.), 1959 - Méthodes de détermination du fer libre des sols. Publ. Centre Sper. Agric. fer. 2, 157-173.

(22) LIU (C.K.), YU (T.J.), 1962 - Oxidation-reduction processus in paddy soils 5. Determination of the reducing compounds. Acta Pedolog. Sinica 10, 13-28 (d'après S.&.F.).

(23) MAC KENZIE (R.C.), 1954 - Free iron removal from soils. J. Soil Sc. 5, 1, 167-172.

(24) MEHRA (O.P.), JACKSON (M.L.), 1960 - Iron oxide removal from soils and clays by a dithionite-citrate system buffered with sodium bicarbonate. Proc. 7 th U.S. Conf. Clay and Clay Min. 1958. Pergamon Press, London.

(25) MISRA (R.D.), 1938 - Edaphic factors in the distribution of aquatic plants in the british lakes. J. Ecol. 26, 411.

(26) MITCHELL (B.D.), MAC KENZIE (R.C.), 1954 - Removal of free iron oxide from clays. Soil Science 77, 173-184.

(27) OLLAT (C.), PELLOUX, (P.), 1957 - Analyse d'un sol ou d'une argile par attaque aux trois acides. Fasc. ronéotype ORSTOM 16 pp.

(28) OLSON (R.V.), 1948 - Iron solubility in soils as affected by pH and iron oxide content. Proc. Soil Sci. Soc. Amer. 12, 153-7.

(29) PADICK (M.E.), 1948 - A simple colorimetric test for available iron in alcali soil. Proc. Soil Sci. Soc. Amer. 13, 197-199.

(30) RICE (H.M.), LEVICK (R.), 1953 - Material removed by Jeffries magnesium ribbon-potassium oxalate method of cleaning soil particles. Soil Sci. 75, 243-246.

(31) ROBICHET (O.), 1955 - Action de techniques d'extraction du fer libre dans les sols sur certains produits ferrugineux. C.R.A.S. 240, 354-5.

(32) RONDELET (J.A.), 1960 - Caractérisation des différentes formes de l'aluminium et du fer dans les sols tropicaux. C.R. 3° Conf. Interafric. des sols. Dalaba. 177-189.

(33) SAUNDERS (W.M.H.), 1959 - Aluminium extracted by neutral citrate-dithionite reagent. Nature. 184, 2037.

(34) SCHOFIELD, R.K., 1950 - Effect of pH on electric charges carried by clay particles. J. Soil Sc. 1, 1, 1-8.

(35) STAPPE (C.), WETTER (C.), 1953 - Beitrage zum quanlitativen mikrobiologischen Nachweis von Magnesium, Zink, Eisen, Molybdän, und Kupfer in Böden, Landwirtschaftliche Forschung 167-182.

(36) STEFANOVITS (P.), 1955 - Determination of free aluminium and iron in soils by means of Komplexon. Agrokem. Talajt. 4, 265-272.

(37) TAMM (O.), 1922 - Meddel Stat. Skogsforsokaust 19, 385.

(38) TRUOG (E.), TAYLOR (J.R.), PEARSON (R.W.), WEEKS (M.E.), SIMONSON (R.V.), 1936 - Procedure for special type of mechanical and mineralogical analysis. Proc. Soil. Sci. Soc. Amer. 1, 101.

(39) WILLIAMS (C.H.), 1950 - An examination of the Jeffries Mg ribbon potassium-oxalate method for the removal of free iron oxide in soils. Austr. J. Agric. Res. 1, 156-164.

(40) WANG (M.T.C.), TCHAN (Y.T.), 1950 - Nouvelle méthode de dosage des éléments minéraux du sol par les *Azotobacter* C.R. Ac. Agric. 36, 475-6.

CHAPITRE 13

LE DOSAGE DU FER

Le dosage du fer dans les extraits de sols peut se faire de nombreuses manières différentes. Le choix de la méthode dépend de nombreux facteurs :

- l'importance et la nature des ions autres que le fer,
- la quantité de fer présente,
- la précision du résultat cherché.

Dans ce chapitre, l'on passera en revue successivement des techniques permettant de séparer quantitativement le fer des autres constituants, des techniques de dosage gravimétriques, volumétriques, colorimétriques.

Les principes de dosage seront simplement indiqués ici. Pour les détails d'exécution, on se reportera aux traités d'analyse quantitative (par exemple CHARLOT et BEZIER (2) KOLTHOFF et SANDELL (7) VOGEL (15) etc.). Référence sera faite aux articles traitant plus spécialement du dosage du fer dans des extraits de sols. Des indications seront données sur le dosage du fer ferreux dans les sols.

1. - SEPARATION DU FER DE L'ALUMINE

Cette opération peut parfois être rendue nécessaire lorsqu'il y a beaucoup d'alumine. Actuellement, les méthodes de dosage sont telles qu'elle est rarement nécessaire.

Méthode au Kupferron. $C_6 H_5 N (NO) ON H_4$ nitrosophenylhydroxylamine (sel d'ammonium).

Ce produit précipite quantitativement le fer ferrique en milieu fortement acide. Utiliser toujours une solution fraîchement préparée de Kupferron. Le sel de fer obtenu est brunâtre : le filtrer, laver et calciner et peser $Fe_2 O_3$.

Méthode à l'oxine. (8-hydroxyquinoléine) : PFEFFER (12).

Effectuer la précipitation de l'oxinate de fer (Fe^{3+}) à pH 3,5 - 4,0 (tampon acétate d'ammonium - acide tartrique).

Sécher à 135 - 140° et peser $Fe (C_9 H_6 ON)_3$. On peut également extraire l'oxinate de fer dans le chloroforme et colorimétrer, ou bien doser l'oxinate par bromatométrie. Dans ces condition, l'alumine ne précipite pas.

2. - PRINCIPES DU DOSAGE GRAVIMETRIQUE DU FER

On précipite l'hydroxyde à partir d'une solution acide, à un pH très voisin de la neutralité.

$$Fe Cl_3 + 3 NH_4 OH \longrightarrow \underset{\downarrow}{Fe (OH)_3} + 3 Cl NH_4$$

Conditions d'une bonne précipitation.

Absence de complexants. Les acides : tartrique, citrique, salicylique, etc. qui complexent le fer doivent être absents. Ils empêchent une précipitation quantitative et doivent être détruits au préalable par un oxydant.

Opérer à chaud, près du point d'ébullition, en présence d'un peu d'électrolyte, de manière à obtenir une bonne coagulation du précipité.

Absence d'anions tels que : arseniate, phosphate, vanadate, silicate, qui donnent des précipités insolubles en milieu faiblement alcalin.

Solubilité de $Fe(OH)_3$ très faible (prod. solu. 10^{-36}). Pas de risque au lavage.

Calcination à 1 000°.

$$2\ Fe(OH)_3 \longrightarrow Fe_2O_3 + H_2O \nearrow$$

(Eviter la réduction en magnétite ou métal).

Les métaux qui précipitent avec l'ammoniaque sont évidemment à éviter (Al, Cr, Ti, Zr, etc.).

On peut également, si l'on a beaucoup de phosphore, précipiter PO_4Fe.

3. - DOSAGES VOLUMETRIQUES

3.1 - Par oxydation du Fe^{2+} . Il est nécessaire de réduire au préalable le Fe^{3+} en Fe^{2+}

Réduction par le Zinc.

Introduire dans un erlenmeyer quelques grenailles de zinc. Suivre la réduction du Fe^{3+} avec du sulfocyanure. Enlever l'excès de zinc à la fin de l'opération qui est assez longue.

Réduction par le Chlorure Stanneux.

Le chlorure stanneux en solution chlorhydrique (et protégé de l'oxydation) réduit instantanément le Fe^{3+} en Fe^{2+}. La coloration jaune doit disparaître entièrement. L'excès de chlorure stanneux qui doit être très faible sera détruit par du chlorure mercurique.

$$Sn\ Cl_2 + 2\ Cl_2\ Hg \longrightarrow \underset{\downarrow}{Cl_2\ Hg_2} + Cl_4\ Sn.$$

Le Fe^{2+} est alors dosé volumétriquement par des oxydants titrés tels que le bichromate de potassium ou le permanganate de potassium, ou le sulfate cérique. Les méthodes d'oxydation au permanganate ou bichromate sont classiques et couramment pratiquées en analyse des sols.

3.2 - Par réduction de Fe^{3+} .

Méthode au chlorure de Ti^{3+}

$$Fe^{3+} + Ti^{3+} \longrightarrow Fe^{2+} + Ti^{4+}$$

Cette méthode est rapide et se prête au dosage en série. L'indicateur employé est le sulfocyanure de potassium. La coloration rose disparait à la fin de la réaction.

Méthode a l'hyposulfite.

$$Fe^{3+} + 2\ S_2O_3Na_2 \longrightarrow Fe_2^{2+} + S_4O_6Na_2 + 2\ Na^+$$

On opère en présence de salicylate de sodium qui donne avec Fe^{3+} une coloration violette.

– 3.3 - **Méthode au complexon.**

Principe : L'EDTA forme avec Fe^{3+} un complexe en milieu acide (pH < 3). Lorsque tout le fer a été complexé, l'indicateur (acide salicylique ou sulfo-salicylique) vire du violet au jaune. CHENG, BRAY, KURTZ (9) SZUCS (14) LIN et CHEN (10).

4. - DOSAGES COLORIMETRIQUES

Un nombre élevé de substances organiques donnent avec Fe^{3+} ou Fe^{2+} des composés colorés utilisables dans le dosage du fer. Il est donc nécessaire de procéder soit à une oxydation, soit à une réduction avant le dosage. On peut combiner les deux et procéder au dosage de Fe^{2+} et Fe^{2+} sur la même prise.

On examinera successivement :

Le sulfocyanure de potassium L'acide salicylique	Pour Fe^{3+}
L'o-phénanthroline $\alpha\alpha$'dipyrridyle L'acide thioglycolique	Pour Fe^{2+}

4.1 - Dosage colorimétrique de Fe^{3+}

Méthode au Sulfocyanure.

Principe : Le fer ferrique donne, avec l'anion SCN^- une coloration rouge. Il y a formation d'un anion complexe :

$$Fe^{3+} + SCN^- \rightleftarrows [Fe\ (CNS)]^{2+}$$

Il est recommandé :

d'utiliser un excès de réactif

d'opérer en milieu acide fort pour éviter hydrolyse

d'éviter les sulfates et complexants organiques.

Limite 0,05 ppm.

Cette méthode a été utilisée depuis fort longtemps pour l'estimation du fer du sol par COMBER (3), ANDEREGG et LUTZ (1), etc..

Méthode à l'acide Sulfosalicylique : KOUTLER-ANDERSON (8).

Les ions Fe^{3+} donnent, avec l'acide salicylique, une coloration violette qu'on peut utiliser pour le dosage du fer. Limite : 0,1 ppm.

4.2 - Dosage colorimétrique de Fe^{2+}

Méthode à l'o-phénanthroline (FORTUNE et MELLON (4), SAYWELL et CUNNINGHAM (13).

Principe : En milieu de pH à 9, le fer *ferreux* donne avec o-phénanthroline un complexe rouge-orange $(C_{12}\ H_8\ N_2)_3\ Fe^{++}$.

On doit réduire le fer à l'hydroxylamine ou hydroquinone.

Eviter Co, Ni, Ag, Bi, Cu.

Sensibilité 0,1 à 6 ppm.

Des variantes ont été apportées à ce dosage par VYDRA et MARKOVA (16) en fixant l'ortho-phénanthroline ferreuse sur une colonne de silice ; l'extraction ultérieure se fait avec l'iodure de potassium et permet de séparer de petites quantités de fer.

Méthode à 22' dipyridyle : MAC FARLANE (11).

Le principe est le même que pour l'o-phénanthroline.

Méthode à l'acide thioglycolique : HS - CH_2 - COOH.

Principe : En milieu alcalin (ammoniacal), le fer *ferreux* donne une coloration rouge.

$$Fe^{2+} + 2\ SH\ CH_2\ COOH \longrightarrow Fe\ (SCH_2\ COOH)_2$$

$$[Fe\ (S\ CH_2 - CO_2)]^{--}$$

5. - DOSAGE DU FER FERREUX (IGNATIEFF (6) - WALKER et SHERMAN (17))

Le fer ferreux peut exister dans les sols soit dans un minéral primaire n'ayant pas encore été altéré, soit fixé sur le complexe d'un sol développé dans des conditions anaérobies (ou placé temporairement dans ces conditions).

Dans le premier cas, l'attaque de l'échantillon devra être faite dans des conditions non oxydantes, de manière à ce que le fer reste à l'état ferreux. On opèrera avec un mélange d'acides fluorhydrique et sulfurique dans un courant de gaz carbonique. L'ion fluorure en excès est éliminé par l'acide borique. On utilisera une méthode volumétrique ou colorimétrique convenable. WALKER et SHERMAN (17) préconisent d'utiliser dans ce cas l'o-phénanthroline ou la batho-phénathroline, nouveau réactif du fer ferreux.

Dans le deuxième cas, il faut déplacer le Fe^{2+} du complexe et doser immédiatement Fe^{2+} dans la solution d'extraction. Les réactifs habituels de Fe^{2+} conviennent.

6. - RESUME

Les techniques de dosage du fer sont très nombreuses et font appel à la gravimétrie, la volumétrie et la colorimétrie.

On peut, si on le désire, séparer le fer des autres métaux du sol par l'action du Kupferron ou de l'oxine, en opérant à des pH bien déterminés.

Il est bon de rappeler ici la méthode colorimétrique préconisée par HARDY (5) pour le dosage des hydroxydes du sol. L'hydroxyde ferrique fixe, à froid, l'alizarine, tandis que l'hydroxyde d'alumine ne fixe ce colorant qu'après calcination.

Le fer peut se doser :

- *gravimétriquement* à l'état de Fe_2O_3 ou PO_4Fe, ou oxinate.

- *volumétriquement* après réduction du fer ferrique en ferreux, par le zinc ou le chlorure stanneux, par un oxydant titré.

par réduction avec une solution titrée de chlorure de Ti^{3+} ou d'hyposulfite par complexométrie.

- *colorimétriquement*, par le sulfocyanure, l'acide salicylique (ou sulfosalicylique) par l'o-phénanthroline, l'$\alpha\alpha$'dippyrridyle, l'acide thioglycolique.

Le fer ferreux se dose également colorimétriquement.

BIBLIOGRAPHIE

(1) ANDEREGG (S.O), LUTZ (R.P.), 1925 - Colloidal complications in the thiocyanate method of estimating soil acidity. J. Ind. Enj. Chem. 17, 1153.

(2) CHARLOT (S.), BEZIER (D.), 1955 - Analyse quantitative minérale. Masson, Paris, 823 p.

(3) COMBER (N.M.), 1920 - A qualitative test for some soils. J. Agric. Sci. (England) 10, 420-2.

(4) FORTUNE (W.B.), MELLON (M.G.), 1938 - Determination of iron with o-phenanthroline. Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 10, 60-64.

(5) HARDY (F.), 1931 - Identification and approximate estimation of sesquioxide components by adsorption of alizarin. J. Agric. Res. 21, 150-166.

(6) IGNATIEFF (V.), 1937 - Method for determining ferrous iron in soil solutions and a study of the effect of light on the reduction of iron by citrate and 22' dipyridyl. J. Soc. Chem. Ind. 56, 407-410.

(7) KOLTHOFF (I.M.), SANDELL (E.B.), 1959 - Textbook of quantitative inorganic analysis. Mac Millan, New-York. 759 p.

(8) KOUTLER - ANDERSON (E.), 1953 - The sulfo-salicylic method for iron determination and its use in certain soil analyses. K. Lantbr. Högsk. Ann. 20, 277-301.

(9) KUANG LU CHENG, BRAY (R.H.), KURTS (T.), 1953 - Determination of total iron in soils with bidisodium, dihydrogen, ethylenediamine tetraacetate titration, Analyt. Chem. 25, 2, 347-8.

(10) LIN (C.), CHEN (C.L.), 1959 - The complexometric titration of Fe et Al in soils. Acta Pedologica sinica. 7, 108-114.

(11) MAC FARLANE (W.D.), 1936 - Ind. Eng. Chem. 8, 124.

(12) PFEFFER (P.), 1940 - Eine Methode zur raschen titrimetrischen Bestimmung von Eisenoxyde und Tonerde nach deren Fallung mit Oxychinolin in Bodenausztigen und ihre Anwendung zur Erkennung von Anreicherungshorizonten. Bodenk. Pflanzernäh. 16, 50-58.

(13) SAYWELL (L.G.), CUNNINGHAM (B.B.), 1937 - Determination of iron. Colorimetric o-phenanthroline method. Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 9, 67-69.

(14) SZUCS (L.), 1955 - Soil analysis by means of komplexon and ascorbic acid. Agrokem Talajt. 4, 273-278.

(15) VOGEL (A.I.), 1953 - Quantitative inorganic analysis. Theory and practice. London (Longman) 918 p.

(16) VYDRA (F.), MARKOVA (V.), 1962 - Analytical use of the sorption of metal complexes of 1, 10 phenanthroline and related compounds on silica. Talanta 9, 449.

(17) WALKER (J.L.), SHERMAN (G.D.), 1962 - Determination of total ferrous iron in soils. Soil Sci. 93, 5, 325-328.

CONCLUSIONS

Au cours des pages qui précèdent, on a essayé de dégager le rôle du *fer* dans les sols, et en particulier dans les sols tropicaux.

Tout d'abord, l'accent a été mis sur quelques propriétés susceptibles d'éclairer le comportement du **fer** dans les sols. Un certain nombre d'entre elles sont fondamentales :

- **La double valence** et la relative facilité avec laquelle on passe d'une forme à l'autre.
- Les rapports étroits qui existent entre le **pH** et le **potentiel d'oxydo-réduction** qui commandent l'existence des ions et des hydroxydes.
- L'existence de **complexes** de coordination (et de **chélates** qui permettent de comprendre certains mouvements à courte ou grande distance.

Les combinaisons définies dans lesquelles entre le *fer* ont été ensuite examinées. Dans les minéraux constitutifs des roches de nombreuses combinaisons existent, qui, par le jeu des processus d'altération, donneront naissance à des produits plus ou moins stables qu'on peut diviser en deux grandes catégories.

Des silicates, essentiellement du type 2 : 1, où le fer est présent surtout dans la couche octaédrique. Des hydroxydes, des oxydes, cristallisés ou amorphes existent en quantité modérée dans les sols de la zone tempérée, en abondance dans ceux de la zone tropicale. Une fraction assez faible est liée également à la matière organique.

Les formules, structures, modes d'identification ont été passés en revue.

Le fer, grâce à ses propriétés particulières, est susceptible de mouvements. On a examiné *comment* le fer pouvait se déplacer, le rôle des microorganismes, de la matière organique et ses produits de transformation, puis les modalités de l'élimination possible hors des sols, de la fixation plus ou moins provisoire par les argiles et la matière organique (ou par les deux) ; et enfin la fixation de longue durée sous forme de concrétion et de cuirasse ont successivement été envisagés. Le comportement du fer dans quelques cas précis de la zone tempérée et de la zone intertropicale a été détaillé.

Le fer est donc un élément essentiel des sols. La genèse d'un grand nombre d'entre eux, surtout entre les tropiques, est conditionnée par le comportement de ce métal. Ceci est si vrai que le mot "**fer**" figure dans leur appellation "**ferrallitique**", "**ferrisol**", "**ferrugineux tropical**", etc..

Un certain nombre de propriétés telles que la couleur, la structure, la teneur en eau sont également fortement influencées par la forme du métal dans le sol. Il agit enfin sur la croissance des végétaux, et son absence provoque des maladies de carence bien connues. Le riz est tout particulièrement sensible à la forme et l'abondance du fer dans le sol.

Mais bien des points restent encore mal connus et spécialement dans les sols tropicaux. On a pu constater en effet que dans certains sols, le fer s'incorpore au réseau des silicates, dans d'autres il précipite sur les argiles, ou en concrétions ou cuirasses. Dans certains cas (sols ferrugineux tropicaux), il fait preuve de beaucoup de mobilité.

Tout ceci nous fait pressentir que les rapports du fer avec la matière organique génératrice des complexants, la nature des surfaces des produits en présence, les types de liaisons entre les différents constituants du sol seront susceptibles de nous aider à mieux comprendre les phénomènes qui se produisent dans les sols.

INDEX DES AUTEURS

A

ADAMS (M.E.), 82
ADDISON (W.E.), 29
AGUILERA (N.H.), 64,80,131
AHMAD (N.), 103
ALBRECHT (W.H.), 40,71
ALEXANDER (L.T.), 66
ALEXANDROVA (L.A.), 11,12,87,88,95,96
ALINARI (E.), 120
ALLEN (V.T.), 37
ALLISON (L.E.), 77,129
ANDEREGG (S.O.), 137
ANGOT (P.), 31
ANTIPOV-KARATAEV (I.N.), 120
AOMINE (S.), 76,77,82
ARDEN (M.A.), 7
ASHKAR (M.A.), 121,131
ATKINSON (H.J.), 80,114
AUBERT (G.), 105,107,112,115
AUBREVILLE (A.), 107
AUDUBERT (R.), 14,74

B

BABA (A.), 78
BACHELIER (G.), 104,105,115
BACKER (L.), 71
BAEYENS (J.), 129
BAILAR (J.C.), 8
BALLINGER (C.E.), 65
BALLIS (W.C.), 82
BARBER (S.A.), 89
BARBIER (G.), 90
BARJAC (H. de), 81
BARON (H.), 131
BARSHAD (I.), 28,39
BASS BECKING (G.M.), 30,81
BASTISSE (E.M.), 10,11,53,80,122,123
BASU (U.P.), 65
BATES (J.A.R.), 120
BAUDISCH (D.), 40,44,45,71
BAULEKE (M.P.), 66
BAVER (L.D.), 120
BEADLE (N.C.W.), 80,101,115
BECKWITH (R.S.), 80,89
BELCHER (R.), 13
BENDEN (G. van), 81
BENNEMA (J.), 82
BENTLEY (C.F.), 78
BERES (T.), 78
BERNAL (J.D.), 6,7,46
BERTAUT (F.), 7
BERTHIER (P.), 37
BETREMIEUX (R.), 74,78,80,82,89,114,133
BEUTELSPACHER (H.), 57,94,95
BEZIER (D.), 6,7,14,135
BICHELONNE (J.), 31
BIDDULPH (O.), 122
BLOOMFIELD (C.), 78,79,80,82,89,113,114
BLUM (P.), 7
BLUME (H.P.), 64
BLUMEL (F.), 67
BODMAN (S.B.), 121
BOHM, 40
BOISCHOT (P.), 122
BONIFAS (M.), 28,29,31,44,66
BOURCART (J.), 21
BOWER (C.A.), 7,59,93
BRADFIELD (R.), 123
BRADLEY (W.E.), 38
BRAND (F.C.), 120
BRAY (R.H.), 38,137
BREMNER (J.M.), 80,88
BREWER (P.H.), 122,132
BRINDLEY (G.W.), 25,39,56
BRITTON (H.T.S.), 7
BROADBENT (F.E.), 89
BROMFIELD (S.M.), 77
BROWN (G.), 33,66,67
BROWN (J.C.), 122,123
BROWN (L.A.), 75
BRUN (A.), 45
BRUNAUER (S.), 57
BRYDON (J.E.), 87
BUBENICEK (L.), 31
BUNSEN (H. von), 7
BURGESS (A.), 80,101,115
BURK (D.), 10,88
BUTLIN (K.R.), 82

C

CAILLERE (S.), 10,24,25,26,28,29,30,31,40,46, 47,54,66,70,71,72
CALVET (E.), 58
CALVIN (M.), 8
CARR (P.H.), 122,132
CARROLL (D.), 24
CAYEUX (L.), 31
CHAMINADE (R.), 88,123
CHARLOT (G.), 6,14,135
CHAUDHURI (S.C.), 65
CHAUDRON (G.), 7,44,45,46,71
CHAUSSIDON (J.), 30,58,128
CHEN (T.T.), 120,137
CHENG (K.L.), 137
CHOUBERT (B.), 78
CHOUBERT (G.), 21
CLARIDGE (C.G.C.), 64,133
CLARK (J.S.), 20,67,120
CLOOS (P.), 5,93
COLE (C.V.), 122
COLLIER (D.), 29
COLLINS (J.H.), 37
COLLONGUES (R.), 7
COLWELL (J.D.), 64
COMBER (N.M.), 137
COMBES (P.J.), 46
CORRENS (C.W.), 46
COUVREUR (J.), 90
CRAWFORD (D.V.), 114
CROGAERT (M.), 5
CROPPER (W.H.), 7,14,15,79,81
CUNNINGHAM (B.B.), 137

D

DANA (JD. ES.), 21,44
DANIELS (R.B.), 119
DASGUPTA (D.R.), 46
DAVID (I.), 46
DAVOL (F.D.), 108
DEB (B.C.), 64,82,113,114,130,132,133
DEJOU (J.), 29
DELMON (B.), 30
DELVIGNE (J.), 29,33
DEMOLON (A.), 10,11,14,74,80,122,123, 131,133
DEPORTES (C.), 7
DEUDON (M.), 31
D'HOORE (J.), 8,63,80,90,94,101,131
DINGMAN (T.), 45
DION (T.), 37,38,91,93,130
DODERO (M.), 7
DONDEYNE (P.), 132
DON DILLING (E.), 54
DOYNE (H.C.), 79
DROSDOFF (M.), 103,130,131,133
DUCHAUFOUR (P.), 74,75,88,112,114,115
DURROUX (M.), 122
DUVAL (C.), 53,57
DVORACSEK (M. et M.), 120
DYAL (R.S.), 59,90

E

EGGERTSEN (F.T.), 58
ELAHI (M.A.), 78,89
EMMETT (Ph.), 57
ENDREDY (A.S. de), 132,133
ENGELHARDT (W.), 46
ENGLAND (C.B.), 63
ERHART (H.), 21,31,32,106,107,108,115
ESQUEVIN (J.), 10,25,70
EVANS (R.C.), 24,37
EVANS (U.R.), 7,76
EWING (F.J.), 40,41,42

F

FAURE (H.), 32
FAUST (G.T.), 26,54
FICHESSER (R.), 21
FIELDES (M.), 46,57
FILIPOVICH (Z.S.), 120
FLAIG (W.), 75,87
FOOTE (F.A.), 45
FORESTIER (M.C.), 44,45,46,71
FORTUNE (W.B.), 137
FRASCHE (D.F.), 32
FRIPIAT (J.J.), 28,29,57,58,63,70,90,91,92, 93, 101,128
FUJIMOTO (C.K.), 104

G

GALABUTSKAYA (E.), 130
GALLAGHER (P.H.), 114
GARRELS (R.M.), 32
GASTUCHE (M.C.), 5,28,30,57,70,90,92,101, 116, 128,132
GATINEAU (L.), 46,71,72
GAUBERT (R.), 40
GAY (R.), 37
GEREI (L.), 64,103
GEZE (B.), 21
GHEITH (M.A.), 47,54,55
GIBBONS (D.), 13
GLEBOVA (G.I.), 82,113
GLEEN (H.), 81
GLEMSER (O.), 40
GOBIN (C.A.), 67

GOERTZEN (J.O.), 59
GOLDSCHMIT (V.M.), 3,20,32
GOLDZSTAUB (S.), 7,40,41,42
GOTOH (S.), 76
GOVOROVA (R.), 130
GRAUER (A.), 10,47
GREENE (H.), 123
GRIFFITH (G. Ap.), 107
GRIM (R.E.), 38,52,56
GRJEBINE (T.), 3
GRUNER (J.W.), 37,38,54,81
GSCHWEND (F.B.), 59
GWINNER (E.), 40

H

HACHINSKII (N.A.), 120
HAGG (G.), 45
HAHN, 71
HALLSWORTH (E.G.), 103
HALVORSON (H.O.), 16,77,114
HAMILTON (R.), 107
HANISET (P.), 131
HARDER (E.C.), 32,81
HARDY (F.), 138
HARMSEN (G.W.), 82
HASAN (R.A.), 10,70
HEINEMANN (B.), 66
HEINTZE (S. G.), 88
HEM (J.D.), 7,14,15,77,79,81
HEMAIDAN (N.), 95
HENDRICKS (S.B.), 25,38,45,57,59,66,90
HENIN (S.), 10,24,25,26,28,29,30,40,46,47,54, 56,66,70,71,72,74,78,89
HENRY (S.), 70,71,72,119
HERTRICK, 71
HERZOG (E.), 71
HIESTERMANN (F.), 8,12
HIMES (F.L.), 89
HOLMES (R.S.), 122
HOOVER (S.R.), 10,88
HORNBY (R.L.), 119
HORNER (C.K.), 88
HOUNG (Kun Huang), 120
HUGGETT (J.), 71
HYDE (J.C.), 120

I

IGNATIEFF (V.), 79,132,138
IRI (H.), 123
ISLAM (M.A.), 78,89
IWASA (Y.), 67

J

JACKSON (M.L), 28,38,57,64,80,112,114,131
JEFFERSON (M.E.), 38
JEFFERY (J.W.O.), 76,77,123,124
JEFFRIES (C.D.), 130,133
JETTE (E.R.), 45
JOFFE (J.S.), 8
JONES (S.S.), 13
JONES (H.T.), 80,113
JUDEL (C.K.), 75
JUNG (J.), 21,24,38
JUNG (E.), 131

K

KALAKUTSKII (L.V.), 77
KAMOŞHITA (Y.), 67,119,131
KAMURA (T.), 77
KANEHIRO (Y.), 104
KARIM (A.), 130
KAUFMANN (A.J.), 54
KAURICHEV (I.S.), 88
KAWAGUCHI (K.), 80,120,131
KELLER (W.D.), 57
KELLERMANN (V.V.), 93,120
KELLOGG (C.E.), 102,108,115
KERR (P.F.), 57
KETELAAR (J.A.A.), 5
KHAN (D.B.), 10,80,94
KHANNA (S.), 90
KIMPE (C. de), 28
KINDERWATER (F.), 7
KIRALY (I.), 78
KITA (D.), 120
KLAGES (M.G.), 40
KLIMAN (S.), 121, 122
KOBAYASHI (K.), 131
KOLTHOFF (I.M.), 135
KONONOVA (M.M.), 87,89,112,114
KOUTLER-ANDERSON (E.), 137
KRAUT (F.), 31,54
KROTH (E.M.), 120
KRUMBEIN (W.C.), 32
KUBOTA (M.), 123
KUBIENA (W.) 101,102,103,105
KULAKOV (E.V.), 88
KULP (J.L.), 54
KURTZ (T.), 137

L

LACROIX (A.), 24
LAMBERTS (D.), 64
LAPADU-HARGUES (P.), 21
LARSEN (E.S.), 37
LAWRIE (D.C.), 59

LAWTON (K.), 63,65
LEBORGNE (E.), 56,66,
LECOMTE (J.), 57
LECRECQ (A.), 82
LEES (H.), 88
LEGOUX (P.), 66,106
LENEUF (N.), 29,65,66
LEVERSIDGE (A.), 44
LEVICK (R.), 130
LIANI (A.), 131
LIN (C.), 137
LINEWEAVER (H.), 10
LIU (C.K.), 132
LIVENS (P.J.), 64
LOCKARD (R.G.), 123
LOMBARD (J.), 32
LONG (F.A.), 13
LOSSAINT (P.), 74,79,80,114
LOVE (K.), 57
LUCAS (J.), 21
LUDWIG (F.), 56
LUNT (O.R.), 12,95,122
LUTZ (R.P.), 90,120,137

M

MAC ATEE (J.L.), 42
MAC CALEB (S.B.), 63,65
MAC EWAN (D.M.C.), 38,39,40
MAC FARLANE (W.D.) 138
MAC INTYRE (D.S.), 120
MAC KAY (A.L.), 46
MAC KENZIE (R.C.), 38,47,54,55,66,114,130 131
MAC LAUGHLIN (R.J.W.), 91
MAC LEAN (H.C.), 8
MAC MURCHY (R.C.), 39
MAC WALTER (A.R.), 123
MAIGNIEN (R.), 63,65,66,80,100,101,104,106 108,116,119
MALAGUTI (F.), 44,71
MANDAL (I.N.), 78,79,89
MANDL (I.), 10,47
MANN (P.G.), 88
MAREL (J. van der), 66
MARKOVA (V.), 138
MARTELL (A.), 8
MARTIN (A.E.), 88
MARTIN (J.P.), 120
MARUTA (I.), 123
MASON (B.), 44
MATSUO (Y.), 76,80,131
MATTSON (S.), 87,94
MAYNARD (J.E.), 81
Mc KEAGUE (J.A.), 78
MEHRA (O.P.), 131
MEIKLEJOHN (J.), 121
MELDAU (R.), 38,54,55
MELLON (M.G.), 137
MERIAUX (S.), 120
MERKLE (F.G.), 74
MERRILL (G.), 20,28
MERWE (Van der C.R.), 65,107,108
MERWIN (H.E.), 40
MICHEL (A.), 44
MILLIGAN (X.O.), 40,42
MILLOT (G.), 21,32
MING SHAN SUN, 33
MISRA (R.D.), 132
MITCHELL (B.D.), 130
MONTARLOT (G.), 119
MOORE (E.S.), 30,81
MORRISSON (C.G.T.), 79
MORTENSEN (J.L.L.), 90
MORTIMER (C.H.), 76,77
MOTOMURA (S.), 78,79,89
MUIR (A.), 64
MUKHERJEE (H.), 30,94,128
MUMBRUN (L.E. de), 57
MYERS (H.E.), 87,120

N

NAD (M.), 95,96
NELSEN (F.M.), 58
NELSON (R.A.), 57,59,66
NEUBERG (C.), 10,47
NIKIFOROFF (C.C.), 103
NORRISH (K.), 46
NOVAK (V.), 103
NOVIKOV (P.M.), 75
NOZDRUNOVA (E.M.), 88
NUTTING (P.G.), 54
NYE (P.H.), 67,91
NYUN (M.A.), 63,65

O

OADES (J.M.), 56,63
OBENSHAIN (S.S.), 63,64
OCKERMANN (L.T.), 7
OLLAT (C.), 129
OLSON (R.V.), 131
ORCEL (J.), 31,39
OSHUGI (S.), 76
OSMOND (D.A.), 66
OTT (J.R.), 89
OTZEN (D.), 82

P

PADICK (M.E.), 131
PAGE (J.B.), 120
PASCAL (P.), 8
PAULING (L.), 5,37,39,40,41,42,45

PEARSALL (W.H.), 76,77
PEARSON (R.W.), 130
PECROT (A.), 29
PEDRO (G.), 29
PEECH (M.), 123
PELISEK (J.), 103
PELLOUX (P.), 129
PENDLETON (R.L.), 100,101,106,116
PERCIVAL (F.), 106
PERKINS (H.F.), 63
PERRIAUX (J.), 21
PETERS (O.B.), 121
PETERSEN (J.B.), 120
PETIT (J.C.), 71
PFEFFER (P.), 135
PICKETT (E.E.), 57
PILAND (J.R.), 79
POBEGUIN (Th.), 46
POCHON (J.), 81
PONNAMPERUMA (F.N.), 123
PONOMAREVA (V.V.), 78
PORTEVIN (A.), 52,70
POSNJACK (E.), 40,44
PRAT (H.), 58
PREBBLE (R.E.), 121
PRESCOTT (J.A.), 100,116
PRILL (R.C.), 63
PRYOR (M.J.), 7,76
PURI (A.N.), 87
PUUSTJARVI (V.), 82

Q

QUINTIN (M.), 14,74
QUISPEL (A.), 82

R

RAGUIN (E.), 31
RANKAMA (K.), 3,81
RAYCHAUDHURI (S.P.), 10,70
RAYMOND (P.E.), 66
REDISKE (J.H.), 122
REEVE (R.), 88
REIFENBERG (A.), 10,80
REINHOLD (M.), 64
RICE (H.M.), 130
RICH (C.I.), 63,64
RIECKEN (F.F.), 63
RIQUIER (J.), 108,112
ROBBINS (J.), 44
ROBERTS (J.L.), 77
ROBERTSON (R.H.), 38
ROBICHET (O.), 63,70,133
ROBINSON (G.), 79,116
ROBINSON (K.), 39
ROGERS (C.H.), 122
RONDELET (J.A.), 128,132
ROSS (C.S.), 25,33,37,38
ROYSET (S.), 122

S

SAHAMA (T.G.), 3,81
SAKURAI (T.), 76
SANDELL (E.B.), 135
SANGER (A.M.), 52
SAUNDERS (W.M.H.), 131
SAWHNEY (B.L.), 38
SAYWELL (L.G.), 137
SCARSETH (G.D.), 77,129
SCHARRER (K.), 75
SCHATZ (A.), 80,89,112
SCHAUFFELBERGER (P.), 119
SCHAVRYGIN (P.I.), 76
SCHEFFER (F.), 8,12,56
SCHEID (V.E.), 37
SCHENK (R.), 45
SCHIVE (M.), 122
SCHLICHTING (E.), 64
SCHLOESING (T.), 87
SCHMIDT (C.L.A.), 10,88
SCHNITZER (M.), 8,12,79,80,88,114
SCHOFIELD (R.K.), 132
SCHOLDER (R.), 7
SCHREYER (J.M.), 7
SCHRODER (B.), 103
SCHUYLENBORGH (Van J.), 52,63
SCHWERTMANN (U.), 46,55,66,103
SCOTTON (G.I.), 120
SEGALEN (P.), 29,65,66,104,112,123
SEN (B.C.), 94,95
SERDOBOLSKII (I.P.), 76
SHANNON (E.V.), 33
SHAPIRO (R.E.), 122,123
SHARASUVANA (S.), 101,106
SHARP (J.H.), 29
SHEARER (D.A.), 88
SHERMAN (G.D.), 29,65,80,101,104,106,108,112,138
SHIORI (M.), 76
SHURYGINA (E.A.), 47,54,55
SIDERI (O.L), 87
SIELING (D.H.), 122
SILVA (J.A.F. da), 94,95
SIMONETT (D.s.), 66
SIMONSON (G.H.), 63,119
SIMONSON (R.W.), 130
SINGH (S.), 95
SKINNER (S.I.M.), 8,12
SMIRNOVA (K.M.), 82,113
SMOTHERS (R.M.), 54
SMYTHE (C.V.), 10,88
SOSMAN (R.B.), 44
SOWDEN (F.I.), 87
SPECHT (A.W.), 122
SPEK (Van der J.), 66,82

SPROUT (P.M.), 67
STAPPE (C.), 129
STRAPPEN (Van der D.), 116
STARKEY (L.R.), 76,77,82,114,121
STEFANOVITS (P.), 131
STEIGER (G.), 37
STEPHEN (I.), 40,66
STEPHENS (C.G.), 33,113
STEVENSON (F.J.), 90
STIRK (G.B.), 121
STOBBE (P.C.), 113
STORRIER (R.R.), 64
STREMME (H.E.), 38
SWENSON (R.M.), 63,122
SWINDALE (L.D.), 80,114
SYLVESTRE (G.), 122
SZUCS (L.), 137

T

TAKAHASHI (I.), 123
TAKAI (Y.), 77
TAMM (O.), 131,133
TAYLOR (J.R.), 130
TAYLOR (R.M.), 46,55,66
TCHAN (Y.T.), 129
TCHANG (Y.), 54
TELLER (E.), 57
TERCINIER (G.), 112
TERMIER (H. et G.), 32
THELMITZ (R.), 37,38
THERY (J.), 7
THEWLIS (J.), 45
THOMAS (M.), 82
THOMSON (C.W), 7
THORNE (L.), 12,122
TIFFIN (L.O.), 122
TING (C.P.), 80
TITOVA (N.A.), 89
TIULYN (A.T.), 87
TOM (A.K.S.), 104
TOTH (S.), 91
TOUILLAUX (R.), 57
TOUSSAINT (R.), 57
TOWNSEND (W.N.), 56
TRENDALL (A.F.), 107
TRITES (A.F.), 54
TRUOG (E.), 7,93,130,133
TSYURUPA (I.G.), 93
TURC (L.), 78

U

UEHARA (G.), 29
ULRICH (B.), 8,12

V

VENNEMA (K.W.), 8
VERIGYNA (K.V.), 76,79,112
VERWEY (E.W.), 45
VIELVOYE (L.), 30,132
VILAIN (M.), 30
VILLAR (H. del), 119
VISTELLE (R.), 123
VOGEL (A.I.), 135
VOLUBUEV (V.R.), 63
VYDRA (F.), 138

W

WAEGEMANS (G.), 101,116,119,131
WAGNER (P.A.), 44
WALDON (T.A.), 120
WALKER (C.F.), 28
WALKER (J.L.), 44,138
WALLACE (A.), 12,95,121,122
WANG (M.T.), 129
WEBB (T.H.), 38
WEEKS (M.E.), 130
WEISER (M.B.), 40
WELCH (A.J.E.), 46
WELO (L.A.), 44,45,71
WELTE (E.), 56
WEST (T.S.), 13
WETTER (C.), 129
WHITE (J.L.), 40
WILCOX (J.S.), 80,113
WILDE (S.A.), 113
WILLIAMS (C.H.), 130
WILLIS (L.G.), 79,122,123
WILSHIRE (H.G.), 33
WINTERS (E.), 103
WRIGHT (K.M.), 82,114
WRIGHT (J.R.), 80,88,113,114

Y

YAMADA (Y.), 119
YAMAMOTO (K.), 78
YARILOVA (E.), 29
YARKOV (S.P.), 82,113,114
YU (J.J.), 80

Z

ZEISS (W.), 7

INDEX DES MATIÈRES

A

Accumulation 101, 115
Acmite 23
Actinote 23
Alizarine 138
Allanite 23
Almandin 23
Altération des minéraux 28
Altération ferrallitique 32, 115
Alunite 82
Amas concrétionné 100
Amphiboles 23, 29
Analyse chimique 53, 129
Analyse thermique différentielle 54
Analyse thermo-pondérale 53
Andradite 23
Anthophyllite 23
Antigorite 25
Arfedsonite 24
Augite 23

B

Basique (roche) (fer dans) 20
Bauxite 101
Berthierine 25
Biotite 24, 28
Böhmite 42
Bowlingite 26, 33
Braun lehm erde 102
Bronzite 23
Brucitique (couche) 39
Brun lessivé (fer dans sol) 64

C

Carapace 100
Celadonite 25, 38
Chalcopyrite 22
Chamosite 25
Chélate 10, 12
Chélation 8, 10
Chlorite 26, 39
Chlorophaétite 33
Chlorose 121
Chlorose phosphorique 122
Chlorure stanneux (méthode de dosage au) 136
Chromite 22
Cinétique (étude) 132
Clino-enstatite 23
Clino-hypersthène 23
Complexes 8, 10
Complexe argilo-humique 87
Complexants 131
Complexon 137
Concrétion 101
    de zone tempérée 103
    de zone tropicale 104
Couleur des roches 21
    des sols 119
Cronstetdite 25
Cuirasse 100
    morphologie 105, 106
    localisation 106
    genèse 107
Cycles sédimentaires 32

D

Désilification 115
Diaspore 42
Diffraction des rayons X 56
Diopside 23
Dosages du fer ferreux 138
Dosages du fer ferrique 135 à 138

E

Eau du sol 121
EDTA 12, 137
Eh 14, 15, 75, 76, 124
Eisen-Illit 38
Enstatite 23
Epidote 23
Erubescite 22
Extraction par acides forts 129
    par reducteurs 129
    par complexants 131
Extraits (de végétaux) 77, 78

F

Faratsihite 24
Fayalite 22

Fer 3
accumulation dans sols 101,115
complexes 8,80 chelates 8,9,80
diagramme Hem-Cropper 15
dosages 135 et suiv.
hydroxydes 6,7,66
ions 5,79
dans sols tempérés 63
dans sols tropicaux 65
libre 64,128
migration 10,79
nombre de coordination 5
potentiel normal 14
potentiel redox 14,74,75
rayon ionique 5
relation Starkey-Halvorson 16
valeur Clark 20
valeur Goldschmit 20
valences 5,7
teneurs des minéraux 21
teneurs des roches 20,21
teneurs des sols 63
Fer-argile (liaisons) 90
Fer-humus (liaisons) 88
Fer-humus-argile (liaisons) 94
Fer ferreux 6,24,132
importance 124,79
toxicité 123
dosage 137,138
extraction 79,132
Ferberite 22
Ferrallitique (sol) 115
(teneurs en fer) 65
Ferrallitisation 115
Ferranthophyllite 23
Ferrimuscovite 24
Ferritique 64
Ferrotrémolite 23
Fertilité (fer et) 121
Franklinite 22

G

Gédrite 23
Gel brun, jaune 47,66,72
Glauconite 25,38
Gley 112
Goethite
définition 27,40
dans sols 66
identification 55,56
propriétés 52
structure 41,42
synthèse 71
Gisements 30,31,32
Granite 20
altération 29
Greenalite 25
Grenats 23
Griffithite 26

H

Hedenbergite 23
Hematite 27
définition 45
dans sols 66
propriétés 52,55,56
structure 45
synthèse 71
Hercynite 22
Hissingérite 46
Horizon tacheté 115
Hornblende 24
Hydrogène naissant 130
Hydrogène sulfuré 130
Hydro-goethite 40
Hydro-hématite 40
Hydromorphe (sol) 112
Hydrosulfite de Na 130
Hydroxydes 27
amorphes 46
généralités 6,7,40
dans sols 66
précipitations 6
Hypersthène 23

I

Iddingsite 25,33,37
Idocrase 23
Illite 25,38
ferrifère 38
Ilménite 22
Infra-rouge (absorption dans) 57

J

Jacobsite 22
Jarosite 27,67
Jeffersonite 23

K

Kakoxenite 17
Kupferron 135

L

Laterite 100,101
Ledikite 26
Lepidocrocite 27
général.40
dans sol 66

structure 42
synthèse 71
propriétés 52
Liaisons
fer-humus 88
fer-argile 90
fer-humus-argile 94
Limnite 40
Limonite 40

M

Maghémite
général 27
dans sols 66
propriétés 55, 56
structure 45
genèse synthèse 71, 66
Magnetite
général. 27
dans sols 66
propriétés 43, 44
structure 45
synthèse 71
Magnésoferrite 22
Marcassite 22
Martite 31, 44
Matière organique
(fer et) 30, 78, 81
Micas 24
Microcalorimètrie 58
Microorganismes 77, 129
Micromorphologie 101, 102
Migration du fer 79, 80, 113, 116
Minerais de fer 30, 31
Minéraux
accessoires 21
primaires 21, 27
secondaires 24
Minnésotaïte 25
Mispickel 22

N

Nadeleisenerz 40
Nontronite
formule 25
propriétés 37
structure 38

O

Oligiste 44
Olivine 22, 28
Oolithes 31
Oxine 135
Oxalique (acide) 131, 132
Oxydes
général. 27
de sols 66
Oxydation 81

P

Palagonite 37
Pargasite 24
Peridot 22
pH 6, 15, 75
Phénanthroline (o.) 59, 137
Phosphorique (ac.)
assimilation 122
Pigeonite 23
Pistachite 23
Podzolisation 113
Pont métallique 94
Pont hydrogène 42, 43, 95
Potentiel de redox 14, 15, 74, 75
Potentiel normal 14
Précipitation 6, 81, 114
Pseudo-gley 112
Pseudo-chlorite 26
Pyrite 22
Pyroxène 23
Pyrrhothine 22

R

Réduction 76, 77, 129
à l'hydrogène sulfuré 130
à l'hydrogène naissant 130
rH_2 74, 75
Riebeckite 24
Rizière 123, 124
Rot eisenstein 44
Rot erde lehm 102
Rubinrother eisenglimmer 40

S

Salicyclique (ac.) 137
Sanguine 44
Saponite 26
Schefferite 23
Scorodite 22
Séparations
Fe et Al 135
Siderose 22, 82
Silicates ferrifères 24, 37, 66, 70
Silice
(fer et) 10
Simplésite 22
Sol 80
Specular iron 44

Spinelle 22, 23
Stilpnosiderite 46
Strengite 22
Structures
minéraux primaires 37
des produits ferrifères 37 à 45
Structure du sol 120
Sulfates 27, 82
Sulfocyanure 137
Sulfures de Fe 22, 82
Surface spécifique 57
ext. 58
int. 59
Susceptibilité magnétique 56

T

Thioglycolique (ac.) 138
Thuringite 26
Toxicité de Fe^{2+} 123, 124
Trémolite 23
Trevorite 22
Troilite 22
Turgite 40

V

Vermiculite
formule 26
structure 39
de sol 38
Vivianite 27, 67

W

Wolframite 22
Wustite 44
structure 46
propriétés 52
Waals (van der, force de) 95

X

Xanthosiderite 40

Z

Zinc (réducteur du Fe^{3+}) 136

IMP. LOUIS-JEAN — GAP
Dépôt légal n° 6 — 1965

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

Direction Générale

24, rue Bayard – PARIS-VIII

Service Central de Documentation :

80, route d'Aulnay - BONDY (Seine)

O.R.S.T.O.M. – ÉDITEUR

Dépôt légal : 3ème trimestre 1964