

4 mhp 265
3

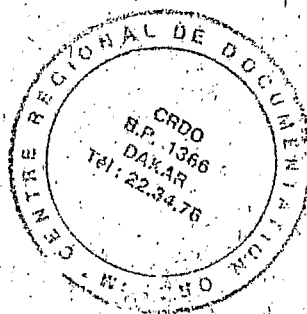
SUR LA PRESENCE DE SULFATES D'ALUMINIUM, DE FER ET DE MAGNÉSIUM
DANS DES SOLS SULFATES ACIDES DU SENEGAL.

J.Y. LE BRUSQ* - J.Y. LOYER* - B. MOUGENOT* - M. CARN**

* Pédologues Centre ORSTOM de Dakar

** Géologue Centre ORSTOM de Dakar

manque page 5



Fonds Documentaire ORSTOM



010005957

Fonds Documentaire ORSTOM

Cote: BX 5957 Ex: 1

1986

SUR LA PRESENCE DE SULFATES D'ALUMINIUM, DE FER ET DE MAGNESIUM
DANS DES SOLS SULFATES ACIDES DU SENEGAL.

J.Y. LE BRUSQ* - J.Y. LOYER* - B. MOUGENOT* - M. CARN**

* Pédologues Centre ORSTOM de Dakar

** Géologue Centre ORSTOM de Dakar

INTRODUCTION

Le Sénégal, à l'instar de tous les pays du Sahel, a connu ces dernières années une période de sécheresse exceptionnelle par sa durée et sa rigueur. Ce pays côtier présente sur sa façade atlantique trois estuaires (Sénégal, Sine-Saloum, Casamance) auxquels s'ajoute celui de la Gambie qui y est enclavé. L'eau de mer remonte dans ces estuaires durant la saison sèche, en période d'étiage, parfois sur plus de 200 km à l'intérieur des terres (Sénégal, Casamance). Les bords de ces formations sont (ou ont été) colonisés par une végétation de mangrove à palétuviers (Rhizophora et Avicennia sp.) installée sur des sédiments récents, argileux ou sableux. En présence d'une matière organique abondante et en milieu anaérobie, les sulfates marins sont réduits par voie microbienne en sulfures, dont la réaction sur les oxyhydroxydes ferriques produit de la pyrite, accumulée dans les sédiments. La baisse des nappes consécutive à la sécheresse permet l'oxydation de la pyrite en acide sulfurique et oxyhydroxydes ferriques. L'acidification du milieu libère de l'aluminium par attaque du réseau cristallin des argiles. L'aboutissement de cet ensemble de phénomènes est la formation de sulfates d'aluminium, de fer et de magnésium, dont la nature, la distribution dans le paysage et le mode d'apparition sont présentés ici.

9/11/89
7339

1 - Sites des observations

Les observations de terrain de ces manifestations avec précipitations de sels particuliers ont été réalisées dans deux sites principaux :

- la vallée du Bao-Bolon, affluent en rive droite de la Gambie
- les vallées de Koubalan et Djiguinoum, afluent en rive droite de la Casamance (cf. carte de situation, Fig.1).

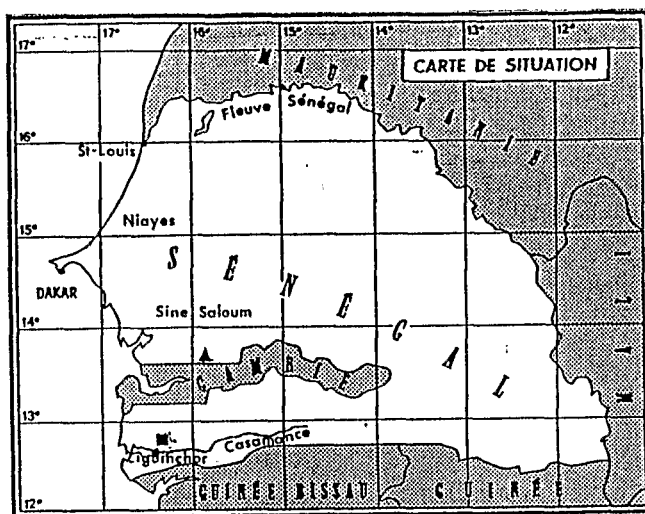


Fig.1 EMBLACEMENT DES SITES ÉTUDIÉS

▲ Vallée du Bao Bolon ■ Vallée de Koubalan

La vallée du Bao-Bolon ne reçoit depuis la période de sécheresse actuelle (1968 à nos jours), qu'une pluviométrie annuelle de 700 mm environ, contre 1 000 mm antérieurement plus. Les sols, plus ou moins salés à l'origine, de texture argileuse, deviennent très salés dans les parties basses de la vallée, lits mineurs et majeurs, (extrait 1/5* : 5 à 15 milliSiemens/cm) et moyennement salés sur les terrasses de bordure de vallée (extrait 1/5 : 1 à 3 mS/cm) (Fig. 2).

Les vallées de Koubalan et Djiguinoum, reçoivent depuis la période de sécheresse une pluviométrie voisine de 1 000 mm, contre 1 400 mm en période "normale". Les sols salins y sont soit argileux jusqu'à 60-120 cm, puis sableux, soit sableux dès la surface ; ils sont aujourd'hui très salés dans les parties basses de la vallée, (extrait 1/5 : 5 à 20 mS/cm), non ou peu salés sur les terrasses (extrait 1/5 : 0,5 à 2 mS/cm) (Fig. 2).

Des observations du même type (précipitations de sulfates acides d'aluminium), ont été faites dans certaines dépressions interdundaires (Niayes) de la côte septentrionale entre Dakar et Saint-Louis, en milieu tourbeux.

* Extrait 1/5 : 10 g de sol sec dans 50 ml d'eau distillée, agitation 1 heure. Mesure de la conductivité à 20°C exprimée en milliSiemens/cm ou mmhos/cm.

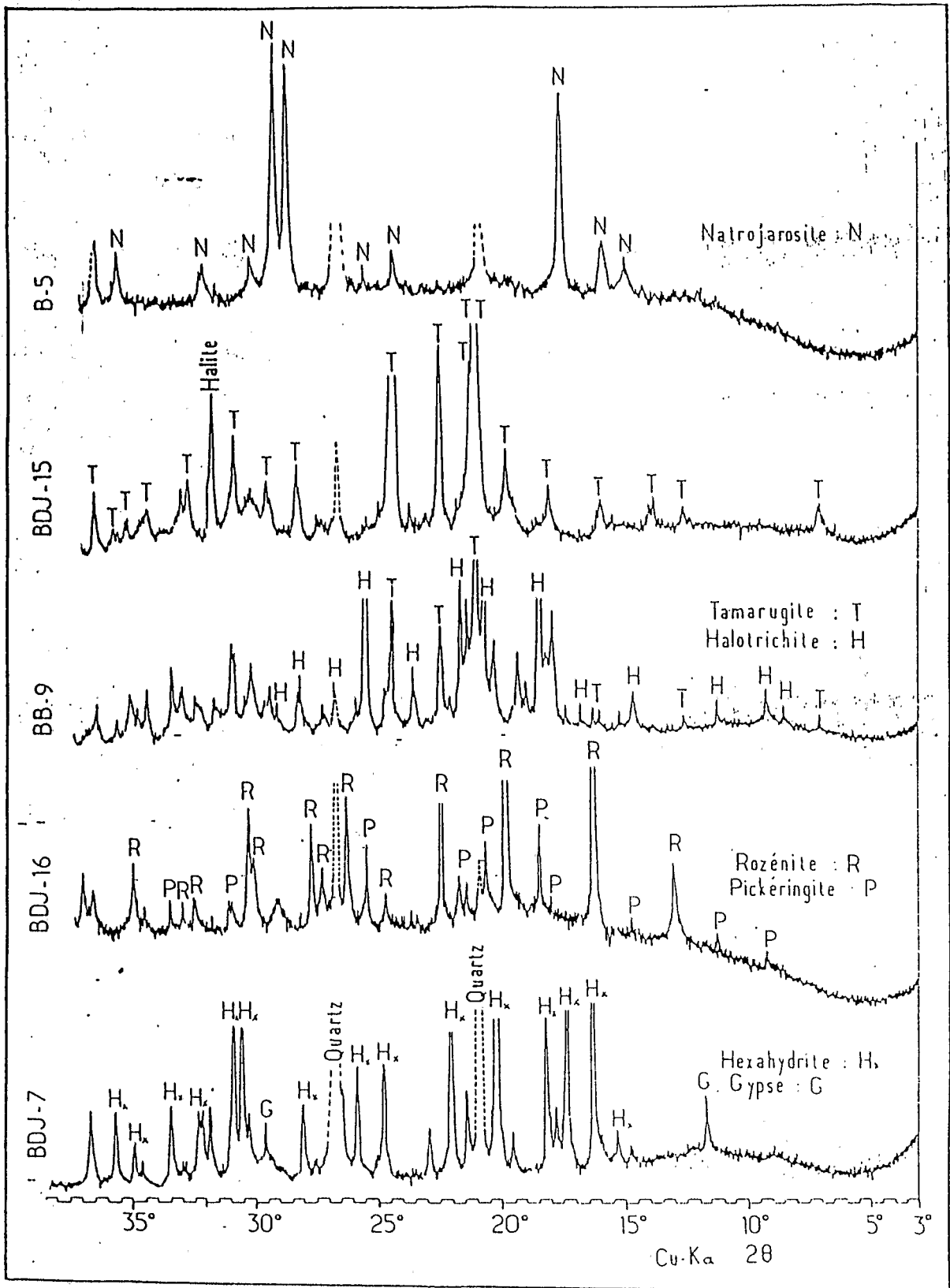


Fig. 3 : Diffractogrammes X des principaux sels identifiés.

2 - Les sulfates de Fer, Aluminium, Magnésium, reconnus

La liste des sulfates de Fer, Aluminium et Magnésium observés et les principaux diffractogrammes de Rayons X qui ont permis de les identifier (Fig.3), sont présentés ci-dessous :

- La Jarosite $K Fe_3 (SO_4)_2 (OH)_6$ Pics caractéristiques : 3,08-3,11-5,09
- La Nitro-Jarosite $NaFe_3(SO_4)_2(OH)_6$ Pics caractéristiques : 5,06-3,06-3,10
- L'Alunite $Na Al_3(SO_4)_2(OH)_6$ Pics caractéristiques : 2,99-2,89-2,29
- La Tamarugite $Na Al(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ Pics caractéristiques : 4,22-4,21-3,65.
- La Pickeringite $Mg Al_2(SO_4)_4 \cdot 22H_2O$ Pics caractéristiques : 4,82-3,51-4,32.
- La Halotrichite $Fe Al_2(SO_4)_4 \cdot 22H_2O$ Pics caractéristiques : 4,77-3,48-4,29.
- La bloedite $Na_2 Mg(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ Pics caractéristiques : 3,25-4,56-3,29
- L'Hexahydrate $MgSO_4 \cdot 6H_2O$ Pics caractéristiques 4,43-4,04-2,94 :

- La Rozenite $FeSO_4 \cdot 4H_2O$ Pics caractéristiques : 4,47-5,46-3,97.
Un échantillon des "Niayes" présente le diffractogramme complet de la Coquimbite, $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$, mais avec un décalage constant de toutes les raies de 0,3 degré ; il pourrait s'agir d'un effet de solution solide dans laquelle le fer serait partiellement remplacé.

Ces minéraux sont fréquemment accompagnés dans les échantillons par la Halite, le Gypse, la Goethite, l'Hématite, le Quartz et des argiles (essentiellement kaolinite).

3 - Distribution dans le paysage :

La distribution ordonnée de ces minéraux dans le paysage correspond à des faciès géochimiques particuliers, et deux unités aux caractéristiques bien distinctes ont été reconnues dans la zone des sols sulfatés acides au sens large :

- une unité caractérisée par la présence de Jarosite. Les sols et la nappe sont très salés (conductivité de la nappe : 20-90 mS/cm). Les sols sont acides (pH de 3 à 4), les nappes moyennement à peu acides (pH de 4 à 5.5). Sodium et chlorure dominant parmi les sels solubles, présents dans les eaux de nappe ($Na/Mg \sim 4$, Cl/SO_4 6 à 10), l'Aluminium est peu abondant (1-2 meq/l maximum), le Fer Ferreux présent (~ 10 meq/l).

Les sols peuvent être caractérisés par la distribution de la Jarosite dans le profil :

- + Dans certains cas (profil 1), la Jarosite s'observe pratiquement dès la surface, jusqu'à 50-100 cm de profondeur, localisée dans d'anciens conduits racinaires et sur les faces des agrégats.
 - + Dans d'autres profils (profil 2), la Jarosite n'apparaît qu'en profondeur, sous un horizon à taches rouges, ocre-rouge. Dans ce cas, la nappe est plus acide, le sol plus riche en aluminium échangeable, 2-5 meq/100 g, contre 1-2 meq/100 g. Cette plus grande richesse en acidité échangeable apparaît par une différence pH extrait eau-pH extrait KCl N, plus importante dans le profil 2 que dans le profil 1. En outre, le matériau du profil 2 est nettement plus évolué physiquement, (mieux structuré), que celui du profil 1.
- une unité caractérisée par la présence de sulfates d'aluminium et de magnésium, sous forme d'efflorescences superficielles, formant des croûtes (Tamarugite, Pickeringite...), des amas d'aiguilles fines (Hexahydrate), des couches poudreuses (Rozenite). La Jarosite peut être encore présente, mais alors elle n'apparaît qu'en profondeur (cf. profil 3). La Natrojarosite a également été observée dans cette unité soit en croûte superficielle très mince, soit imprégnant les croûtes de Tamarugite à l'interface avec le sol.

Parfois les sulfates de magnésium (Hexahydrate, Bloedite) forment une auréole distincte entre la zone à sulfates d'Aluminium et la zone salée à Jarosite (Casamance).

Les sols de cette unité sont moyennement à peu salés, mais très acides (pH de 3,8 à 2,5). Localement, des pH de 1 ont été mesurés sous des croûtes de Tamarugite. La nappe phréatique a un pH voisin de 3, (localement 2), une conductivité de 1 à 10 mS/cm. Parmi les ions solubles, SO_4 , Na, Mg, Al, Fe^{II} y sont les plus importants ; Cl/ SO_4 est en général inférieur à 1, ainsi que parfois Na/Mg ; L'aluminium soluble peut atteindre 50 méq/l, le fer ferreux 20 méq/l. La présence d'aluminium soluble élimine la végétation herbacée, qui prend, après dessèchement une teinte brun-noir caractéristique.

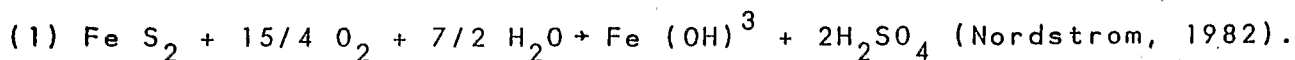
Dans le Bao-Bolon, les sols à sulfates d'Al-Mg superficiels sont en général argileux (Cf. Profil 3), tandis qu'ils sont sableux en Casamance (Cf. Profil 4).

Le déficit hydrique très important dans le Bao-Bolon permet la remontée des sels solubles depuis la nappe, par capillarité, tandis qu'en Casamance, un transfert latéral des nappes depuis le plateau continental et la terrasse, vers le marigot, suivi d'un effet "mèche" dans les sols sableux, interviennent certainement (cf. Fig.2).

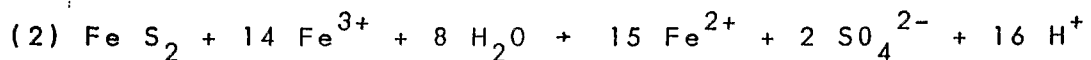
L'ensemble de ces observations permet d'élaborer un schéma d'évolution des sols sulfatés acides en conditions tropicales sèches.

4 - Evolution Géochimique des sols sulfatés acides

Dès que les sédiments pyriteux formés dans la mangrove sont mis au contact de l'oxygène de l'air par baisse du niveau des nappes phréatiques liée à la sécheresse, le sulfure de fer est oxydé selon un ensemble de réactions complexes dont la stoechiométrie s'écrit :-:-

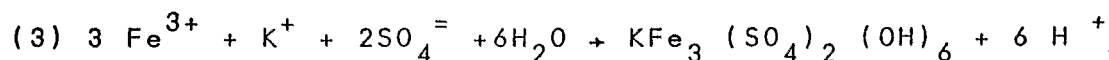


Le fer ferrique produit peut réagir avec la pyrite : (phase catalytique).



On observe alors une baisse parfois très importante du pH du matériau (jusqu'à 1,5-2) et une précipitation d'oxyhydroxydes ferriques sur les voies de pénétration de l'oxygène dans le sol (canaux racinaires, faces des agrégats).

Lorsque le pH atteint des valeurs suffisamment basses (inférieures à 1,7 - VAN BREEMEN et al., 1975), de la Jarosite précipite au lieu de la Goethite :



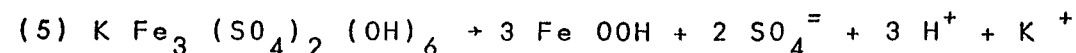
En présence d'oxyhydroxydes amorphes, cette précipitation a sans doute lieu à des pH plus élevés.

Les ions H^+ , H_3O^+ produits par les réactions 1 à 3, vont remplacer les bases échangeables fixées sur les argiles. SAYLES et MANGELSDORF (1977) ont montré qu'en milieu marin, ces bases étaient essentiellement Na^+ (50 %, en méq/100 g) et Mg^{2+} (35 %).



Mais on a montré (LOW, 1955, LAUDELOUT et al., 1958) que les argiles protonnées sont instables : H^+ attaque le réseau cristallin et libère les ions Al^{3+} et Mg^{2+} de la couche octaédrique. Ces ions occupent tout d'abord les sites d'échange, puis passent en solution si l'acidité totale produite par (1), (2), (3), dépasse le pouvoir tampon du sol, exprimé notamment par (4). Le réseau argileux libère aussi de la silice de la couche tétraédrique. Des teneurs en silice de 240 mg/l ont été mesurées dans la zone à sulfate d'aluminium, des valeurs supérieures à 100 mg/l étant fréquentes. Cette silice peut précipiter en fossilisant d'anciennes racines (Profil 2) (VAN BREEMEN, 1976).

Cependant, cette attaque des argiles permet une remontée du pH. La jarosite devient alors instable vis-à-vis de la Goethite :



La jarosite disparaît peu à peu du sommet des profils, remplacée par des iron-pipes et taches d'oxyhydroxydes ferriques (VAN BREEMEN et al., 1975), tandis que des protons supplémentaires (puis Al et Mg) sont libérés dans le milieu.

Dans la plupart des cas, l'acidité soluble, représentée par l'aluminium dissous, est évacuée par lessivage. Mais en conditions semi-aride, en milieu confiné (cas du Bao-Bolon) ou à la faveur de remontées capillaires facilitées par la topographie et la texture des sols, ces sels se concentrent et précipitent localement en surface.

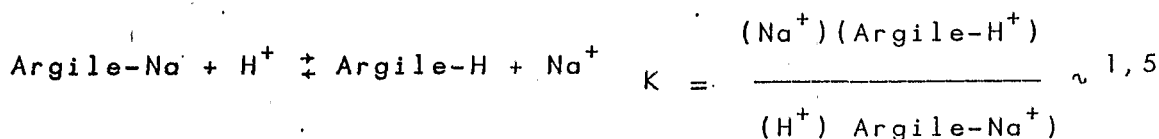
Si dans le Bao-Bolon il semble bien que la phase à Jarosite ait précédé dans le temps la phase à sulfates d'aluminium (Jarosite "résiduelle" en profondeur, iron-pipes abondants), ceci n'est pas certain en Casamance. Il se pourrait que l'acidité libérée par les réactions (1) et (2) ait rapidement attaqué les argiles, sans laisser le temps à la Jarosite de se former au niveau des terrasses où se trouve une mangrove "fossile" dessalée, enterrée sous des alluvions-colluvions récentes.

En effet :

- on ne trouve sous ces terrasses que peu de Jarosite résiduelle, et très peu d'iron-pipes,

- par contre, la nappe est très riche en Fer Ferreux (jusqu'à 40 méq/l), qui peut être produit par la réaction (2).

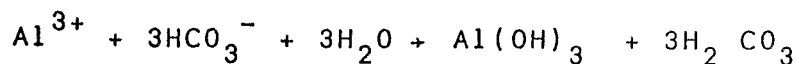
D'une part, le dessalement limite les concentrations en Na et K nécessaires à la formation de Jarosite (ou Natrojarosite) ; d'autre part, l'échange $H^+ - Na^+$ est plus facile en milieu pauvre en cations :



GILBERT et al. (1965) ont montré que H^+ et Na^+ sont retenus par le complexe avec à peu près la même force (ce qui n'est pas le cas de Al^{3+} , énergiquement adsorbé), ce qui signifie qu'à pH3, $(H^+) \sim 1 \text{ méq/l}$, et en présence de 500 méq/l de sodium (valeur courante dans les zones salées, on aurait $\text{argile-H}/\text{Argile-Na} \sim 0,003$. L'attaque des argiles par H^+ serait donc facilitée en milieu peu salé ($(Na^+) \sim 2-50 \text{ méq/l}$) où $(\text{Argile-H})/\text{Argile-Na}$ serait d'environ 0,1.

Ainsi, bien que le stade final d'évolution des sols sulfatés acides en milieu tropical sec ou peu humide soit le sol à aluminium/magnésium échangeables et solubles, riche en sulfate dissous, les étapes y conduisant ne sont pas nécessairement les mêmes.

Notons enfin qu'après deux années de pluviométrie moyenne au Sénégal et en Casamance en particulier, on assiste à un lessivage relativement rapide des sels d'aluminium et de magnésium vers les marigots, à partir notamment des zones où ils forment des efflorescences. Les eaux de ces marigots, retenues par des barrages anti-sels, peuvent alors avoir des pH de 2,7 à 3,5. Lorsqu'elles se déversent dans la mer, l'acidité aluminique est neutralisée par les bicarbonates marins :



5 - Conclusions :

La distribution des sulfates d'aluminium, de fer et de magnésium dans le paysage renseigne sur l'évolution géochimique des sols sulfatés acides. Après la libération d'acide sulfurique dans le milieu, par oxydation de la pyrite, on observe la précipitation de sulfates ferriques (Jarosite), puis la solubilisation de sulfates d'aluminium et de magnésium après l'attaque des argiles par les acides produits lors des premières phases. Le cycle est bouclé lorsque l'acidité libérée, sous diverses formes (H^+ , Al^{3+} , Fe^{3+}) est neutralisée par les bicarbonates marins : une partie de ces bicarbonates provenaient d'ailleurs de la réduction des sulfates marins par la matière organique.

Ils ressort aussi des observations présentées ici que la définition des sols sulfatés acides par la présence de Jarosite et/ou d'acide sulfurique (pH bas) ne saurait être suffisante. Les sols à sulfates d'aluminium et de magnésium ainsi que certains sols riches en aluminium échangeable, appartiennent indiscutablement à une même famille dont on peut résumer ainsi la séquence évolutive :

Matériau pyriteux + /libération d' H_2SO_4 / + précipitation de Jarosite/ + libération d'aluminium et magnésium solubles/ + sols à aluminium échangeables.

Le choix de critères (toujours) arbitraires dans la définition de ces sols masque leur filiation et établit des coupures artificielles inconnues en milieu naturel.

Bibliographie

- GILBERT M., LAUDELOUT H. - (1965) - Exchange properties of hydrogen ions in clays - Soil Science 100, p. 157-162.
- LAUDELOUT H., EECKMAN J.P. - (1958) - La stabilité chimique des suspensions d'argile saturées par l'ion Hydrogène. Int. Soc. Soil Sc. Trans. II, IV Comm. Hamburg 2 : 193-199.
- LOW P.F. - (1955) - The role of aluminium in the titration of bentonite. Soil Sc. Soc. of Am. Pr. 19, 135-139.
- NORDSTROM, D.K. - (1982) - Aqueous pyrite oxidation and the consequent formation of secondary iron minerals. In Acid Sulfate Weathering SSSA Spec. Pub.10, p. 37-56.
- SAYLES F.L., MANGELSDORF P.C. - (1977) - The equilibration of clay minerals with seawater : exchange reactions. Geochimica et Cosmochimica Acta 41, 951-960.
- VAN BREEMEN N., HARMSSEN K. - (1975) - Translocation of iron in acid sulfate soils : I soil morphology, and the chemistry and mineralogy of iron in a chronosequence of acid sulfate soils. Soil.Sc.Soc. of Am. Proc. 39, p.1140-1148.
- VAN BREEMEN N. - (1976) - Geneses and solution chemistry of Acid sulphate soils in Thailand Agr. Res. 848 - Pudoc - Wageningen.

Annexe - Principaux types de sols observés

Profil 1 : Koubalan : Sol salin, très salé, acidifié à jarosite (Halic Sulfaquept).

- 0 - 5 cm : Horizon argileux, brun-gris, non taché - sec - structure "poudreuse", caractéristique des sols très salés.
- 5 - 26 cm : Horizon argileux, gris-clair, frais - conduits racinaires fin gainés d'oxyhydroxydes de fer rouille, contenant de la Jarosite - structure polyédrique.
- 26 - 90 cm : Horizon argileux, gris-beige - très humide à saturé - conduits racinaires (diamètre 1 cm) gainés d'oxyhydroxydes de fer ocre-jaune, remplis de Jarosite - consistance pâteuse - pas de structure.
- 90 - 105 cm : Horizon de gley gris foncé, argileux - racines et fibres de palétuviers en décomposition, contenant parfois de la Jarosite.

Nappe phréatique à 100 cm - pH 4,6 - Conductivité 80 mS/cm (Avril 1985).

Analyses (Profil 1) :

Profondeur (cm)	Extrait 1/5 - Sels solubles - méq/l							Conduct. mS/cm	pH extrait 1/2,5	
	Ca	Mg	Na	K	Cl	SO ₄	pH		Extr. eau	Extr. KCl N
0 - 5	4,3	35	162	3,1	180	29	5,3	19,5	5,1	4,8
5 - 26	3,5	34	164	2,3	186	18,5	3,9	19,5	3,5	3,3
26 - 90	3,8	28	169	2,8	191	17	3,3	20,5	3,4	3,2
90 - 110	2,6	15,5	79	1,6	91	15,8	3	11	3,1	2,9

Profil 2 - Bao-Bolon - Sol salin acidifié à jarosite (Halic Sulfaquept).

Croûte de sels en surface.

- 0 - 30 cm : Horizon argileux gris brun foncé, sec à frais - nombreuses taches ocre rouille et rouge - structure prismatique grossière.
- 30 - 50 cm : Horizon argileux - gris brun foncé - frais - pellicules de jarosite sur les faces des agrégats - structure polyédrique.
- 50 - 60 cm : Horizon argileux gris. Frais à humide. Pellicules d'oxyhydroxydes de fer ocre sur les faces des agrégats - Structure polyédrique.
- 60 - 140 cm : Horizon argileux gris moyen - humide. Pellicules d'oxyhydroxydes de fer et de jarosite sur les faces des agrégats et fossilisant des racines (iron-pipes) - quelques racines silicifiées - structure polyédrique anguleuse.

Nappe à 140 cm - pH 3,3 (Mai 1983).

Analyses (Profil 2):

Profondeur (cm)	Extrait 1/5 - Sels solubles - méq/l							Conduct. mS/cm	pH extrait 1/2,5	
	Ca	Mg	Na	K	Cl	SO ₄	pH		Extr. eau	Extr. KCl N
2 - 10	0,6	7,3	26	1	30	5	4,1	3,9	3,8	3,4
30 - 40	0,3	1,7	25	0,6	18,5	9	3,8	2,8	3,6	3
60 - 80	0,9	3,6	30	0,7	29	6,5	3,6	3,7	3,4	2,9
100-120	2,6	10	48	0,9	53	11	3,3	6,4	3,4	3
Nappe Mai 1983	9	54	217	3,2	255	46	3,3	27,3	-	-

Profil 3 - Bao-Bolon : Sol salin, peu salé, acidifié à sulfates d'aluminium et de magnésium (Sulfic Halaquept)

En surface, efflorescences blanches, en croûte et poudre, de minéraux sulfatés (Blœdite et Tamarugite cf. chp.3).

- 0 - 20 cm : Argile brun-gris - sec. Quelques taches ocres d'oxyhydroxydes - structure polyédrique fine.
- 20 - 50 cm : Argile grise très tachée d'oxyhydroxydes ocres et rouilles. Frais. Quelques iron-pipes. Structure polyédrique fine.
- 50 - 70 cm : Argile grise avec taches ocre-rouille. Frais. Quelques taches de jarosite.
- 70 - 90 cm : Argile grise, quelques taches brunes et rouge, diffuses - Consistance pâteuse - Pas de structure.
- 90 - 140 cm : Argileux, avec quelques niveaux sableux minces, à sables fins gris. Jarosite en traînées verticales, gainée d'oxyhydroxydes ocres (Goethite, Hematite) - consistance pâteuse.

Analyses (Profil 3):

Prof. (cm)	Extrait 1/5 - Sels solubles - méq/l								pH extrait 1/2,5		
	Al	Ca	Mg	K	Na	Cl	SO ₄	pH	Conduct. mS/cm	Extr. eau	Extr. KCl N
0-10	1	2,2	4	0,04	8,5	4	11,5	3,3	1,6	3,2	3
40-50	0,8	1,4	2,7	0,1	3,4	4,6	4,8	3,3	1	3,1	2,9
90-100	2,4	2,8	6,4	0,16	8	7,8	12	3,3	2	3,2	3
130-140	3	3,3	7,1	0,13	8,6	4	18	3,2	2,2	3,1	3

Profil 4 - Koubalan : Sol peu évolué, salé, acidifié à sulfates d'aluminium et magnésium (Sific Tropaquept)

En surface, efflorescences blanches (Tamarugite, Hexahydrate).

0 - 25 cm : Sable argileux gris foncé - sec - massif. Quelques racines mortes.

25 - 65 cm : Sable blanc frais à humide. Très nombreuses taches ocre - Structure particulaire.

65 - 105 cm : Sable argileux humide, gris. Quelques traces de jarosite. Structure polyédrique peu nette.

105 - 125 cm : Sable argileux gris très humide - restes de racines en décomposition. Consistance pâteuse

Analyse de la nappe (à 125 cm en Mars 1984) :

Sels solubles méq/l							CE	pH
Al ⁺⁺	Fe ⁺⁺	Mg ⁺⁺	Na ⁺	Ca ⁺⁺	Cl ⁻	SO ₄ ⁼	mS/cm,	
20	21	35	24	3,6	29	76	8	2,9