

NOTE SUR UNE MÉTHODE DE DÉTERMINATION DES PRODUITS MINÉRAUX AMORPHES DANS CERTAINS SOLS A HYDROXYDES TROPICAUX

par P. SEGALEN*

avec la collaboration technique de Mme F. ROBIN

RÉSUMÉ

Une méthode a été mise au point dans le but d'extraire et doser les produits amorphes des sols à hydroxydes tropicaux.

Elle consiste à traiter les échantillons alternativement avec des réactifs acide (acide chlorhydrique 8 N) et alcalin (soude 0,5 N). Ces traitements sont répétés 8 fois et permettent de dissoudre les produits amorphes plus vite que les produits cristallisés. A chaque fois, on dose la silice, l'alumine et le fer dans les solutions et on dresse la courbe cumulée des teneurs en élément extrait. Cette courbe permet d'obtenir les valeurs cherchées. Un contrôle des échantillons avant et après traitement a été effectué à l'aide des rayons X et de l'analyse thermique différentielle.

Les résultats obtenus sont très variés en ce qui concerne le fer ; il y a un peu d'alumine amorphe dans presque tous les sols examinés. Seuls les échantillons contenant de l'allophane présentent de la silice amorphe.

SUMMARY

A method has been worked out to extract and determine amorphous inorganic colloidal material in sesquioxidic tropical soils.

Soil samples are treated alternatively by acid (hydrochloric acid 8 N) and alkaline (0,5 N soda) reagents. This treatment is repeated eight times in order to dissolve the amorphous materials quicker than the crystalline ones. Each time, silica, alumina and iron are determined in the solutions and cumulative graphs

* S.S.C. de l'ORSTOM à Bondy.

are drawn. These graphs allow to calculate the content of amorphous material. The samples have been submitted before and after extraction to X ray and DTA determinations.

The results are quite different from one sample to another as far as iron is concerned. A little amorphous alumina can be found in all the soils tried. Only the samples containing allophane present amorphous silica, all the others none.

PLAN

1. INTRODUCTION
 - 1.1. Revue de la littérature
 - 1.2. Définition et identification des produits amorphes
2. MATÉRIAUX UTILISÉS
 - 2.1. Sols ferrallitiques
 - 2.2. Sols ferrugineux tropicaux
 - 2.3. Sols fersiallitiques
 - 2.4. Sols à allophane
3. TECHNIQUE PRÉCONISÉE
 - 3.1. Principe
 - 3.2. Mode opératoire
 - 3.3. Contrôle et interprétation
4. RÉSULTATS OBTENUS
 - 4.1. Extraction des produits ferrugineux amorphes
 - 4.2. Extraction des produits alumineux amorphes
 - 4.3. Extraction des produits siliceux amorphes
5. CONCLUSIONS
6. BIBLIOGRAPHIE

1 - INTRODUCTION

Dans l'étude des constituants minéraux des sols tropicaux et de leur rôle, l'auteur a été amené à étudier les produits amorphes qu'ils contiennent. Ces produits paraissent susceptibles d'apporter des éléments intéressants à la connaissance des sols tropicaux, tant en ce qui concerne leurs propriétés que leur genèse.

1.1 - REVUE DE LA LITTÉRATURE

Les matériaux amorphes du sol ont fait l'objet de travaux très nombreux au cours des dernières années. MITCHELL, FARMER et McHARDY (1964) en dénombrent près de 300. A l'examen de ces travaux, il apparaît que deux difficultés se présentent simultanément : leur identification et leur estimation.

Le sol a été longtemps considéré comme constitué de produits amorphes ; puis à mesure que se développaient les techniques modernes d'analyse, on pensa que la petitesse des particules n'empêchait pas les produits d'être entièrement cristallisés. Il semble actuellement que les sols présentent, en quantités variables, et des produits amorphes et des produits cristallisés. Une difficulté certaine est l'identification et l'estimation des uns en présence des autres.

L'analyse chimique globale ne donne que des renseignements limités, en raison de la similitude des formules. L'analyse thermique pondérale ou différentielle met en évidence des départs d'eau importants entre 100 et 200° pour les produits amorphes. A plus forte température, seuls les produits cristallisés présentent des modifications identifiables. (250-350° pour les hydroxydes ; 450-550° pour les minéraux argileux de la famille de la kaolinite). La surface spécifique (extérieure) est beaucoup plus forte pour les produits amorphes (plus de 100 m²/g) que pour les produits cristallisés (20 à 50 m²/g). La diffraction des rayons X ne donne de résultats valables que pour les produits cristallisés, et des renseignements de portée très limitée pour les produits amorphes. La spectroscopie dans l'infrarouge est susceptible de donner de bons résultats ; il faudrait comparer les spectres de produits connus amorphes et cristallisés.

Une méthode qui paraît intéressante est la dissolution dans un réactif approprié. On a préconisé l'emploi de réactifs doux et complexants comme l'acide oxalique ou l'oxalate d'ammonium. Ces réactifs devaient dissoudre sélectivement les produits amorphes et attaquer peu les produits cristallisés. A la suite de TAMM (1922), premier à préconiser l'acide oxalique, des réactifs oxaliques ont été utilisés par LUNDBLAD (1934), SCHWERTMANN (1964), MAC KEAGUE et DAY (1966). Plus récemment, DUCHAUFOUR et SOUCHIER (1966) ont combiné acide oxalique et hydrosulfite de sodium.

Tous ces auteurs considèrent que les réactifs oxaliques sont susceptibles d'extraire et de permettre l'estimation des produits ferrugineux amorphes. Toutefois, d'autres réactifs acides ont été essayés par GORBUNOV et al. (1961), JACKSON (1965), etc. On s'est rapidement aperçu que, si les réactifs acides dissolvaient les produits amorphes, ils attaquaient également les produits cristallisés, mais beaucoup moins vite. D'où l'intérêt que présente pour l'étude des constituants du sol la technique de la dissolution différentielle. Celle-ci a été utilisée à l'université de Louvain par Melle GASTUCHE, MM. DELMON et VIELVOYE en 1960 (a et b). Ils ont montré d'une part que l'acide chlorhydrique concentré et chaud attaquait la kaolinite et, d'autre part, qu'avec le même acide, le gel d'alumine est beaucoup plus vite attaqué que la gibbsite. Dans l'étude des sols tropicaux, RONDELET (1960) a examiné la dissolution des constituants dans l'acide oxalique à différentes températures. Récemment, HERBILLON et TRAN VINH AN (1964) ont estimé les produits amorphes des sols tropicaux à l'aide d'acides et bases concentrés à froid. Plus récemment encore, SKEEN et SUMNER (1965) ont montré que l'on pouvait différencier par une construction algébrique simple deux formes d'aluminium.

C'est en tenant compte des résultats obtenus par les chercheurs énumérés ci-dessus qu'une technique basée sur la mise en solution plus rapide pour les produits amorphes que pour les produits cristallisés dans une solution acide a été recherchée. Il était intéressant d'avoir une méthode d'extraction relativement simple et d'exécution facile. C'est pourquoi l'acide oxalique a été éliminé, car il impliquait la destruction du produit avant le dosage. Par ailleurs, un acide concentré (comme l'acide sulfurique) ou la soude concentrée posaient des problèmes analytiques et de verrerie et ne se prêtaient pas à une analyse relativement rapide de série. Enfin, ces produits concentrés, s'ils séparent bien oxydes et hydroxydes des minéraux argileux, ne permettent pas une bonne distinction entre les oxydes et hydroxydes amorphes et ceux qui sont cristallisés. La soude concentrée, par exemple, dissout la gibbsite en même temps que les hydroxydes amorphes.

La méthode préconisée fait appel à une solution assez forte d'acide chlorhydrique qui ne dégrade pas le matériel utilisé et ne pose pas de problème majeur pour l'analyse ; par ailleurs, une solution de soude diluée et tiède est associée au réactif acide. En effet, le fer, l'alumine et la silice sont dosés dans chaque échantillon. Chaque élément peut être dosé convenablement par les méthodes colorimétriques habituelles. Cependant, la nécessité d'accumuler les solutions d'extraction a déterminé la mise en œuvre de méthodes

plus rapides et automatiques. Ce problème a été résolu par B. DABIN (1966) pour le fer et l'aluminium. La méthode de dosage de la silice est exposée dans le prochain numéro.

La méthode proposée permet, sans détruire les produits cristallisés, de dissoudre rapidement les substances amorphes, une estimation semi-quantitative de ces substances.

1.2 - IDENTIFICATION, DÉFINITION DES PRODUITS

Une définition précise des produits amorphes est encore malaisée. Il s'agit de produits hydratés ne répondant pas à une formule bien définie. Dans la littérature, ils répondent aux noms de stilpnosidérite pour le fer, de cliachite ou alumogel pour l'aluminium, d'opale pour la silice. Il existe également des produits silico-alumineux hydratés (allophanes) et silico-ferriques hydratés (hisingerite). Les premiers et les derniers sont très probablement présents dans les échantillons étudiés ; l'opale n'est possible que dans un petit nombre d'échantillons.

Du point de vue cristallographique, il est possible qu'il y ait une différence de dimension entre les produits amorphes et les produits cristallisés de constitution voisine (l'opale serait de la silice cryptocristalline). Dans ce travail, les produits seront séparés essentiellement sur la présence ou l'absence de pics caractéristiques dans les diagrammes de rayons X. Des courbes thermiques ont également été établies pour un certain nombre d'échantillons. La validité de la méthode qui va être exposée a été testée en comparant les diagrammes X des échantillons avant et pendant les traitements destinés à éliminer les produits amorphes

2 - MATÉRIAUX UTILISÉS

Les échantillons étudiés appartiennent aux sols à hydroxydes des zones intertropicales et méditerranéenne. Deux andosols ont également été étudiés. Les prélèvements ont été effectués par des pédologues de l'ORSTOM dans des pays et sur des sols qu'ils connaissent bien. Un très petit nombre a été échantillonné par l'auteur lui-même.

Tous les produits dont il est question dans ce texte ont donné lieu à une analyse chimique par le réactif triacide, au laboratoire de pédologie appliquée, sous la direction de B. DABIN et P. PELLOUX, et à un examen minéralogique au laboratoire de spectrographie, sous la direction de M. PINTA (Rayons X par Mlle FUSIL, analyse thermique par M. KOUKOU).

Le choix de ces échantillons a fait que les produits suivants ont été concernés par la méthode mise en œuvre. Minéraux argileux : kaolinite (presque tous les échantillons), illite (deux fois), montmorillonite (deux fois), gibbsite (trois fois), hématite (trois fois), goéthite (six fois), magnétite (une fois).

2.1 - SOLS FERRALLITIQUES

Sol ferrallitique moyennement désaturé, typique, rouge foncé, dérivé de basalte, récolté par J. HERVIEU, près d'Arivonimamo à 50 km à l'ouest de Tananarive, Madagascar ; dénomination MAD. L'analyse minéralogique révèle la présence de gibbsite et hématite abondantes ; de kaolinite et de magnétite.

Sol ferrallitique moyennement désaturé jaune-rouge, dérivé de roche métamorphique ; récolté par F.X. HUMBEL entre Yaoundé et Mbalmayo au Cameroun ; dénomination HY. L'analyse minéralogique révèle la présence de kaolinite et goethite ; un peu d'illite, pas de gibbsite.

Sol ferrallitique fortement désaturé, jaune dérivé de roche métamorphique ; récolté par A. PERRAUD près de Divo en Côte d'Ivoire ; dénomination DIV. L'analyse minéralogique décèle de la kaolinite et de la goethite, un peu d'illite pas de gibbsite.

Sol ferrallitique faiblement désaturé rouge, dérivé de matériaux argilo-sableux du « Continental Terminal » récolté par B. VOLKOFF et P. WILLAIME près de Godomey au Dahomey ; dénomination GOD. A l'analyse minéralogique : beaucoup de quartz, de la kaolinite, un peu d'hématite, pas de gibbsite ni d'illite.

2.2 - SOLS FERRUGINEUX TROPICAUX

Sol ferrugineux tropical dérivé de matériaux sableux continentaux ; récolté sur indication de R. FAUCK, par GORA MBEYE à Nioro du Rip (Sénégal), dénomination NR. L'analyse minéralogique montre la présence de beaucoup de quartz, un peu de kaolinite et aucun autre minéral cristallisé.

Sol ferrugineux tropical dérivé de matériaux gréseux (Crétacé sup.-Eocène) ; prélevé au sud de la Bénoué près de Garoua au Cameroun par G. SIEFFERMANN ; dénomination GAR. L'analyse minéralogique révèle, en dehors du quartz, de la kaolinite, un peu de goethite.

Sol ferrugineux tropical lessivé dérivé de roche métamorphique ; prélevé à Angaradébou au nord du Dahomey par P. SEGALEN, dénomination ANG. L'analyse minéralogique est assez semblable à la précédente : beaucoup de quartz, de la kaolinite, un peu de goethite.

2.3 - SOLS FERRALLITIQUES

Sol brun méditerranéen dérivé de roche calcaire, prélevé par M. LAMOUREUX au Liban, dénomination LIB. L'analyse minéralogique montre la présence de kaolinite, montmorillonite et goethite.

Sol rouge méditerranéen dérivé de roche calcaire ; prélevé par M. LAMOUREUX au Liban, dénomination LIR. Analyse minéralogique indique la présence de kaolinite, montmorillonite et goethite.

Un sol « rouge tropical » dérivé de roche gneissique s'apparentant aux sols ferrallitiques méditerranéens a été échantillonné par P. SEGALEN au Mayo Bangaï, au nord de Garoua au Cameroun, dénomination BAN. Il ne contient que de l'illite, un peu de kaolinite et des traces de produits ferrugineux cristallisés.

2.4 - AUTRES SOLS

Sols à allophane dérivés de roche volcanique basique près de Victoria et Idénao (Cameroun occidental) par P. SEGALEN, sur indications de G. SIEFFERMANN, dénomination VIC et IDE. L'analyse minéralogique indique la présence de gibbsite et d'un peu de magnétite. Aucun minéral argileux n'est identifiable.

3 - TECHNIQUE PRÉCONISÉE

3.1 - PRINCIPE

L'échantillon de sol étudié est mis en contact à la température ambiante avec un acide chlorhydrique de concentration connue (des essais préliminaires ont montré que pour avoir une dissolution de fer ou d'alumine dans un délai raisonnable, à la température ordinaire, il fallait une concentration supérieure à 2 N). De bons résultats ont été obtenus avec l'acide 4 N avec des temps de contact de 4 heures. L'inconvénient était le très long délai nécessaire pour avoir une extraction complète. Des résultats très comparables ont été obtenus avec un acide 8 N et 30 mn de contact. Au bout du temps voulu, on enlève le liquide surnageant et on remet la même quantité d'acide. On répète la même opération huit fois.

Dans les liquides d'extraction qu'on recueille séparément, on dose Al et Fe.

Le développement des travaux a montré rapidement qu'il était intéressant de doser également la silice. Une technique d'extraction alcaline inspirée de HASHIMOTO et JACKSON (1960) a été alors utilisée. On alterne l'extraction acide et l'extraction alcaline. On dose le fer dans les solutions acides, l'alumine et la silice dans les solutions acides et alcalines. On dresse une courbe cumulative de l'élément extrait en fonction du temps. Elle est analogue à celles obtenues par SKEEN et SUMNER (1965), (fig. 1. Courbe 1).

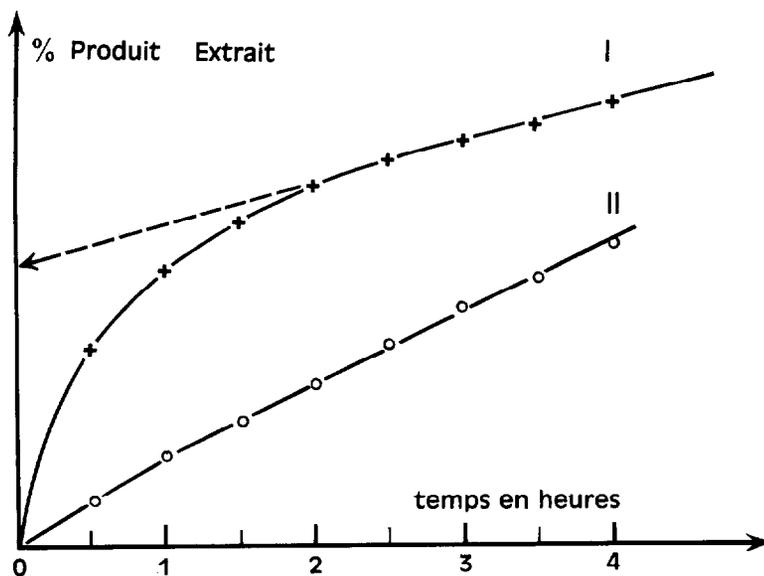


FIG. 1 I. Courbe obtenue avec un produit contenant des substances amorphes et cristallisées.
II. Droite obtenue avec un produit ne contenant que des substances cristallisées.

La courbe obtenue présente deux parties distinctes interprétées de la manière suivante :

- la branche montante correspond à la dissolution des matériaux qui s'opère assez rapidement, en même temps qu'un peu de produit cristallisé ;
- la branche faiblement inclinée correspond à l'attaque des produits cristallisés beaucoup plus lente et régulière.

La prolongation de cette partie de la courbe vers l'axe des y permet d'estimer la fraction amorphe. Il est nécessaire de s'assurer que l'on a bien dissout les produits amorphes et que l'on n'a attaqué que très peu de produits cristallisés. Pour cela il faut procéder à un contrôle avant et après traitement.

3.2 - MODE OPÉRATOIRE

— MATÉRIEL NÉCESSAIRE

- Tubes de plastique pour centrifugation d'une capacité de 100 ml. Ils doivent résister aux attaques acide et alcaline et ne pas se déformer lors du chauffage.
- Fioles jaugées 100 ml.
- Centrifugeuse 3 000 tr/mn.

— RÉACTIFS D'EXTRACTION

- Acide chlorhydrique 8 N
- Soude 0,5 N.

— CONDUITE DES EXTRACTIONS

Dans le tube à centrifugation, on place 500 mg de sol tamisé à 2 mm (cette prise peut être réduite pour les sols contenant plus de 15 % de Fe_2O_3 total).

Verser 50 ml d'acide chlorhydrique 8 N, mettre en suspension et laisser en contact 30 mn.

Centrifuger à 3 000 tr/mn pendant 5 à 10 mn. Récupérer la solution surnageante, la placer dans une fiole jaugée.

Remettre le culot de centrifugation en suspension (s'aider d'une pointe de verre) dans environ 45 cc d'eau distillée. Centrifuger. Ajouter cette eau de lavage aux 50 ml premiers. Ajuster à 100 ml. Dans cette solution, on dosera le fer, la silice et l'alumine.

On ajoute 50 ml de soude 0,5 N, on remet l'échantillon en suspension et on porte le tube à centrifuger dans un bain-marie bouillant pendant 5 mn. Centrifuger. Recueillir la solution surnageante dans une fiole de 100 cc en plastique.

Cette solution servira au dosage de l'aluminium et de la silice.

— DOSAGES

Le détail des déterminations sera donné ailleurs, à propos des dosages à l'aide de l'autoanalyseur Technicon. Il va de soi que ces méthodes sont utilisables avec un colorimètre manuel.

Fer. Réduction par l'hydroxylamine et développement de la couleur avec l'o-phénanthroline.

Alumine. Réduction du fer par l'acide ascorbique et développement de la couleur avec l'eriochrome cyanine R.

Silice. Complexation préalable par l'acide fluorhydrique ; décomplexation au moment du dosage par l'acide borique, développement de la couleur bleu silico-molybdique après réduction à l'acide ascorbique.

On additionne les résultats obtenus dans les deux séries de solutions (acide et alcaline) pour l'alumine et la silice. Le dosage du fer est seulement obtenu dans les solutions acides. On dresse les courbes cumulatives prévues à la figure 1 et on dresse la tangente à la première branche droite pour avoir le pourcentage de produit sous forme amorphe.

3.3 - CONTROLE ET INTERPRÉTATION

L'examen des diagrammes X, des diagrammes thermiques avant et après traitement a été effectué (le plus souvent après 8 traitements). Il aboutit aux résultats suivants :

a) Minéraux argileux. La *kaolinite* supporte parfaitement les traitements envisagés. Les pics sur les diagrammes X sont aussi bons, sinon meilleurs, sur les échantillons traités que sur les échantillons bruts. L'*illite* présente (dans HY par exemple) un pic à 9,68 Å peu important sur l'échantillon non traité et devient beaucoup plus visible sur le diagramme de l'échantillon traité. Par contre, la *montmorillonite* présente dans les échantillons du Liban paraît subir une dégradation notable. HERBILLON et TRAN VIN AN (1966) avaient déjà remarqué que les spectres X étaient meilleurs après enlèvement des produits amorphes. STEINBERG, VERNHET et RIVIERE (1966) observent également que la présence d'hydroxydes amorphes est susceptible de masquer certains minéraux argileux.

b) Les hydroxydes et oxydes. La *gibbsite* traverse tous les traitements sans avoir été fortement affectée. Les pics à 4,82 et 3,34 Å sont légèrement renforcés après les traitements. Les pics de l'*hématite* et la *magnétite* sont légèrement diminués. Le pic à 2,68 Å de la *goethite* subit une diminution variable, mais nette.

Par conséquent, la plupart des minéraux cristallisés supportent les traitements sans diminution considérable. L'on est donc en droit de penser qu'il s'agit bien d'une dissolution rapide des produits amorphes qui se produit au début des traitements et que la poursuite de ceux-ci attaque les minéraux cristallisés. Dans la plupart des cas, c'est la *goethite* qui apparaît le plus fragile.

4 - RÉSULTATS OBTENUS

On examinera successivement les résultats obtenus pour Fe, Al et Si.

4.1 - EXTRACTION DES PRODUITS FERRUGINEUX AMORPHES (fig. 2)

Sols ferrallitiques

Le sol MAD montre une dissolution très rapide au début, puis une montée graduelle après la troisième extraction. La teneur en produits amorphes estimés est de l'ordre de 5,5 %. La pente de la droite est assez forte ; elle correspond à la dissolution de la *magnétite* et de l'*hématite*, donc les pics ont diminué sur le diagramme X.

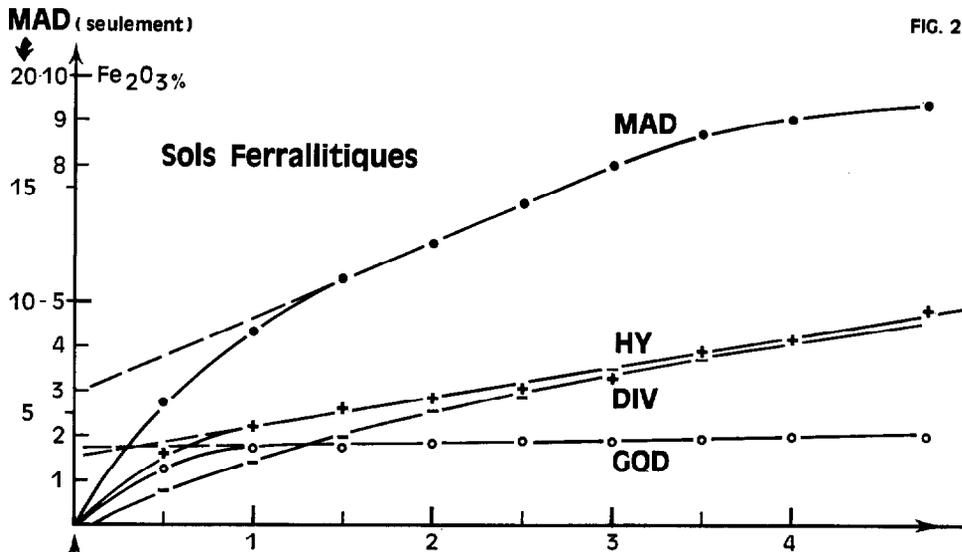


FIG. 2

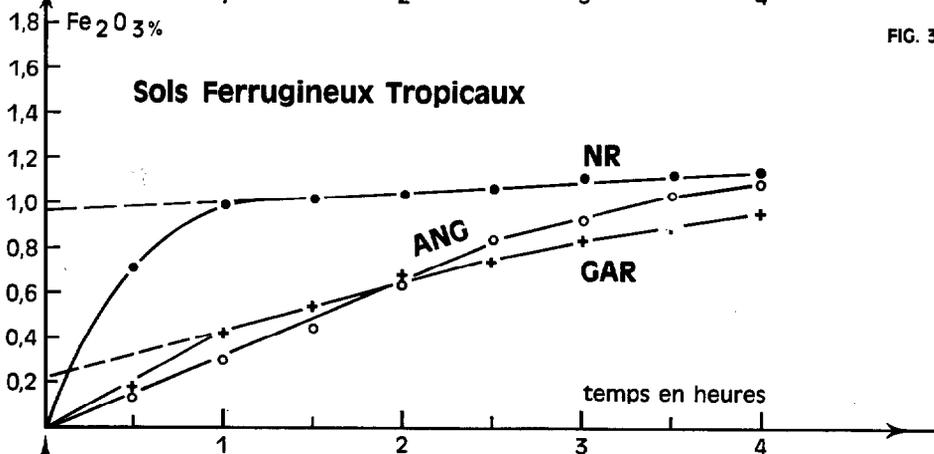


FIG. 3

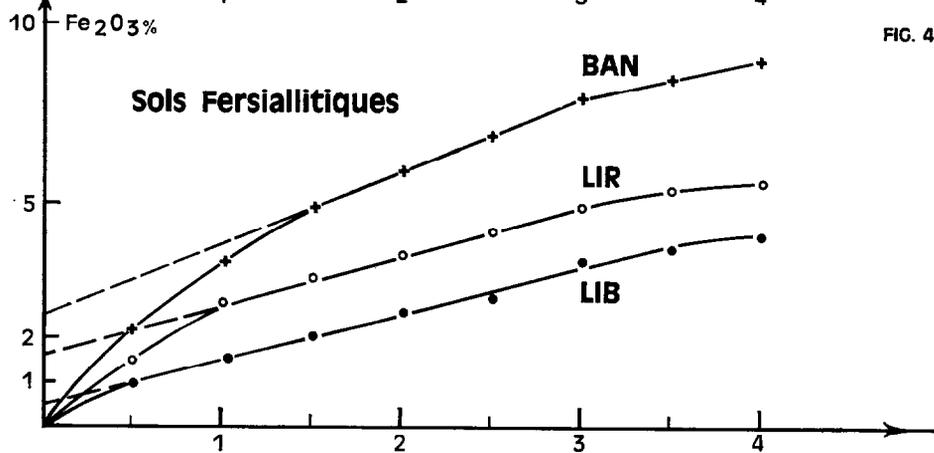


FIG. 4

Les échantillons HY et DIV ne contiennent que de la goethite comme produit cristallisé, on peut encore l'identifier sur les diagrammes après 6 extractions. On peut estimer à 1,5 et 0,5 % de l'échantillon total les teneurs en produits amorphes.

L'échantillon GOD présente très rapidement une droite à pente très faible. Les diagrammes X indiquent qu'un peu d'hématite était présent au départ et qu'il a été très rapidement dissout. 1,8 % de Fe_2O_3 amorphe est présent.

Sols ferrugineux tropicaux (fig. 3)

L'échantillon NR ne comporte que des produits amorphes (aucun produit cristallisé n'est identifiable). On peut estimer les produits amorphes à 1 %.

Les échantillons ANG et GAR contiennent au départ très peu de fer sous forme de goethite mal cristallisée. Une petite partie est sous forme amorphe 0,2 à 0,3 % de l'échantillon total.

Sols méditerranéens (fig. 4)

Le sol brun du Liban qui contient de la goethite n'a pratiquement pas de produit amorphe (moins de 0,5 %). Le sol rouge, au contraire, présente une teneur appréciable : 1,5 %. Les diagrammes X montrent que la goethite n'a pas été entièrement dissoute, mais que le réseau montmorillonitique a souffert. Le sol rouge tropical n'a pratiquement que du fer sous forme amorphe.

Sols à allophane (fig. 5)

Les deux échantillons VIC et IDE montrent une très forte dissolution de produits ferrugineux dès les premières attaques ; la faible pente indique que presque tout le fer est dissout.

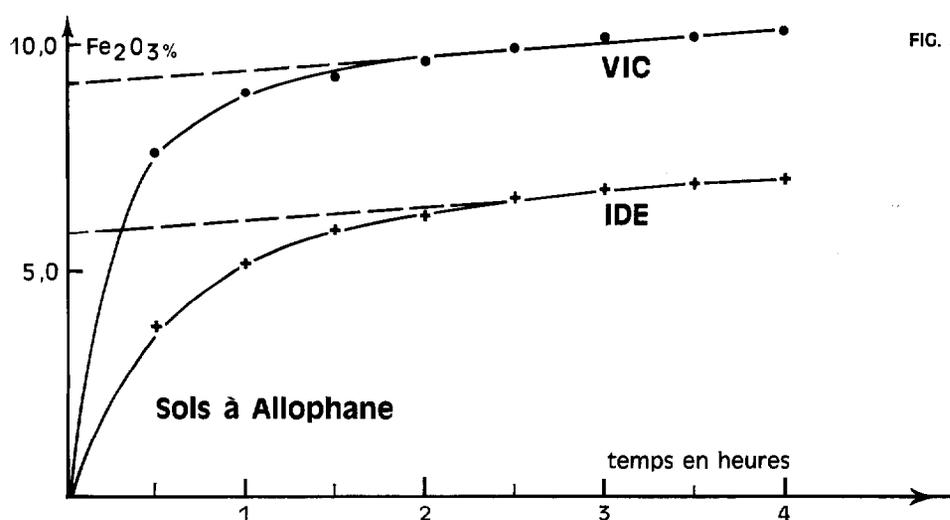
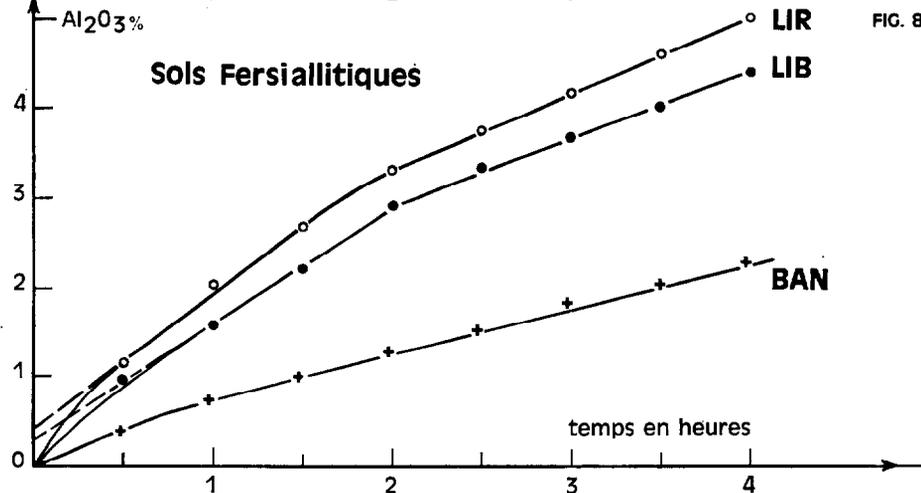
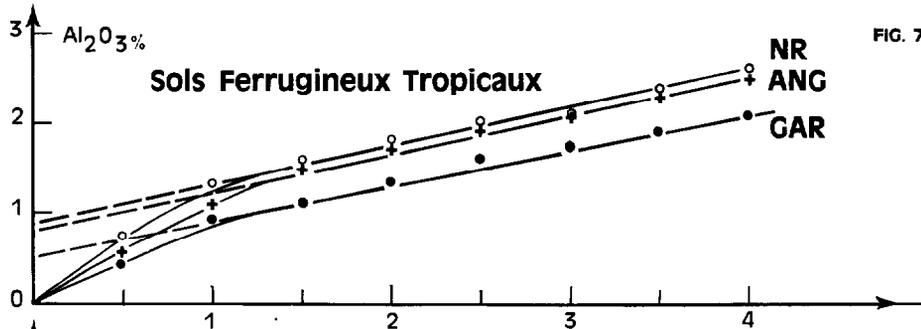
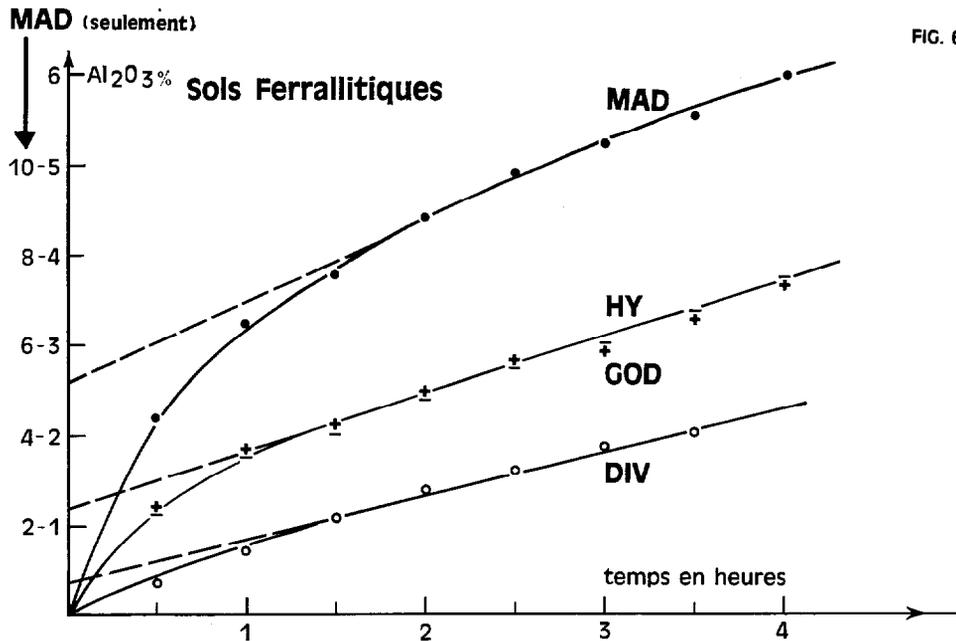


FIG. 5

TABLEAU 1. — Extraction de l'aluminium par la méthode HCl 8 N + NaOH 0,5 N
 Comparaison entre les extractions acides et sodiques

SOL		Extraction								Total extrait %
		n° 1 30 mn	n° 2 1 h	n° 3 1 h 30	n° 4 2 h	n° 5 2 h 30	n° 6 3 h	n° 7 3 h 30	n° 8 4 h	
MAD	Extraction ClH	2,66	1,76	0,84	0,91	0,72	0,60	0,62	0,62	8,73
	— NaOH	1,80	0,28	0,25	0,29	0,27	0,20	0,19	0,20	3,48
	Total	4,46	2,14	1,09	1,20	0,99	0,80	0,71	0,82	12,21 %
	— cumulé		6,50	7,59	8,79	9,78	10,58	11,39	12,21	
DIV	Extraction ClH	0,72	0,68	0,66	0,36	0,50	0,54	0,42	0,42	
	— NaOH									
	Total cumulé		1,40	2,06	2,42	2,92	3,46	3,88	4,30	4,30 %
HY	Extraction ClH	0,76	0,50	0,25	0,27	0,27	0,21	0,28	0,28	2,82
	— NaOH	0,25	0,10	0,07	0,07	0,04	0,13	0,06	0,04	0,76
	Total	1,01	0,60	0,32	0,34	0,31	0,34	0,34	0,32	3,58 %
	— cumulé		1,61	1,93	2,27	2,58	2,92	3,26	3,58	
GOD	Extraction ClH	0,57	0,51	0,25	0,19	0,19	0,18	0,19	0,20	2,28
	— NaOH	0,63	0,08	0,08	0,12	0,03	0,08	0,06	0,07	1,14
	Total	1,20	0,59	0,33	0,31	0,21	0,26	0,25	0,27	3,42 %
	— cumulé		1,79	2,12	2,43	2,64	2,90	3,15	3,42	
NR	Extraction ClH	0,57	0,60	0,15	0,15	0,17	0,17	0,19	0,15	2,15
	— NaOH	0,17	0,02	0,05	0,07	0,02	0,02	0,01	0,02	0,38
	Total	0,74	0,62	0,20	0,22	0,19	0,19	0,20	0,17	2,53 %
	— cumulé		1,36	1,56	1,78	1,97	2,16	2,36	2,53	
ANG	Extraction ClH	0,16	0,19	0,09	0,10	0,11	0,10	0,06	0,07	0,88
	— NaOH	0,38	0,38	0,30	0,13	0,11	0,10	0,09	0,09	1,58
	Total	0,54	0,57	0,39	0,23	0,22	0,20	0,15	0,16	2,46 %
	— cumulé		1,11	1,50	1,73	1,95	2,15	2,30	2,46	
GAR	Extraction ClH	0,23	0,23	0,17	0,11	0,04	0,08	0,07	0,08	1,01
	— NaOH	0,17	0,19	0,13	0,15	0,11	0,12	0,09	0,12	1,08
	Total	0,40	0,42	0,30	0,26	0,15	0,20	0,16	0,20	2,09 %
	— cumulé		0,82	1,12	1,38	1,53	1,73	1,89	2,09	
LIR	Extraction ClH	0,90	0,57	0,55	0,44	0,30	0,31	0,31	0,28	3,66
	— NaOH	0,10	0,06	0,06	0,06	0,05	0,04	0,05	0,05	0,47
	Total	1,00	0,63	0,61	0,50	0,35	0,35	0,36	0,33	4,13 %
	— cumulé		1,63	2,24	2,74	3,09	3,44	3,80	4,13	
LIB	Extraction ClH	1,10	0,80	0,60	0,54	0,40	0,36	0,36	0,36	4,52
	— NaOH	0,09	0,05	0,07	0,04	0,05	0,04	0,05	0,04	0,43
	Total	1,19	0,85	0,67	0,58	0,45	0,40	0,41	0,40	4,95 %
	— cumulé		2,04	2,71	3,29	3,74	4,14	4,55	4,95	
BAN	Extraction ClH	0,31	0,25	0,23	0,23	0,26	0,28	0,26	0,22	2,04
	— NaOH	0,13	0,09	0,02	0,02	0,01	0,01	0,02	0,01	0,31
	Total	0,44	0,34	0,25	0,25	0,27	0,29	0,28	0,23	2,35 %
	— cumulé		0,78	1,03	1,28	1,55	1,84	2,12	2,35	
VIC	Extraction ClH	4,95	2,28	1,10	0,80	0,57	0,57	0,50	0,50	11,27
	— NaOH	1,07	1,14	0,80	0,30	0,30	0,30	0,30	0,30	4,51
	Total	6,02	3,42	1,90	1,10	0,87	0,87	0,80	0,80	15,78 %
	— cumulé		9,44	11,34	12,44	13,31	14,18	14,98	15,78	
IDE	Extraction ClH	5,9	0,90	0,24	0,20	0,08	0,17	0,10	0,15	7,76
	— NaOH	0,6	0,28	0,13	0,12	0,13	0,11	0,11	0,05	1,51
	Total	6,5	1,18	0,37	0,32	0,21	0,28	0,21	0,20	9,27 %
	— cumulé		7,68	8,05	8,37	8,58	8,86	9,07	9,27	



OBSERVATIONS. Les différentes courbes obtenues présentent des pentes variables. Les pentes les plus fortes sont celles où les produits cristallisés existent en abondance et se dissolvent peu à peu à chaque attaque. Les pentes les plus faibles correspondent aux échantillons pauvres en produits cristallisés. Il est encore trop tôt pour tirer des conclusions sur la répartition des produits amorphes dans les différentes classes ou sous-classes des sols. Il apparaît qu'un large éventail de teneurs est possible dans les sols ferrallitiques, que les teneurs des sols ferrugineux tropicaux sont faibles ; les sols à allophane ont, ainsi qu'on pouvait s'y attendre, des teneurs très fortes en produits amorphes. Dans tous les cas, une estimation semi-quantitative est possible.

4.2 - EXTRACTION DES PRODUITS ALUMINEUX AMORPHES

L'aluminium a été dosé dans les solutions acides et alcalines. D'une manière générale, l'extrait acide est beaucoup plus riche que l'extrait alcalin. Sauf dans le cas où l'aluminium libre (sous forme amorphe ou cristallisée) est abondant, les teneurs des solutions alcalines sont généralement deux à cinq fois plus faibles que dans les solutions acides (tab. 1).

Sols ferrallitiques (fig. 6)

Les traitements permettent de dresser des courbes dont l'allure générale est analogue à celle obtenue pour le fer. L'échantillon MAD, riche en gibbsite est le plus caractéristique. On peut estimer que 5 % environ d'alumine est sous forme amorphe. Pour les autres sols, pour lesquels on n'a pas reconnu de gibbsite, ni à l'analyse thermique, ni aux rayons X, des quantités assez faibles de produits amorphes peuvent être mises en évidence (1 % et moins).

Sols ferrugineux tropicaux (fig. 7)

Bien que la gibbsite n'ait jamais été mise en évidence, il existe une petite quantité d'alumine amorphe (généralement inférieure à 0,8 %).

Sols ferrallitiques (fig. 8)

Il en est de même pour les sols méditerranéens (0,5-0,8 %).

Les sols à allophane (fig. 9)

Par contre, présentent des teneurs en alumine amorphe beaucoup plus forte, 7 à 9 %.

OBSERVATIONS. De tous les échantillons examinés, un seul renfermait de la gibbsite, deux de l'allophane. C'est dans ces trois échantillons qu'on a pu mettre en évidence de fortes quantités d'alumine

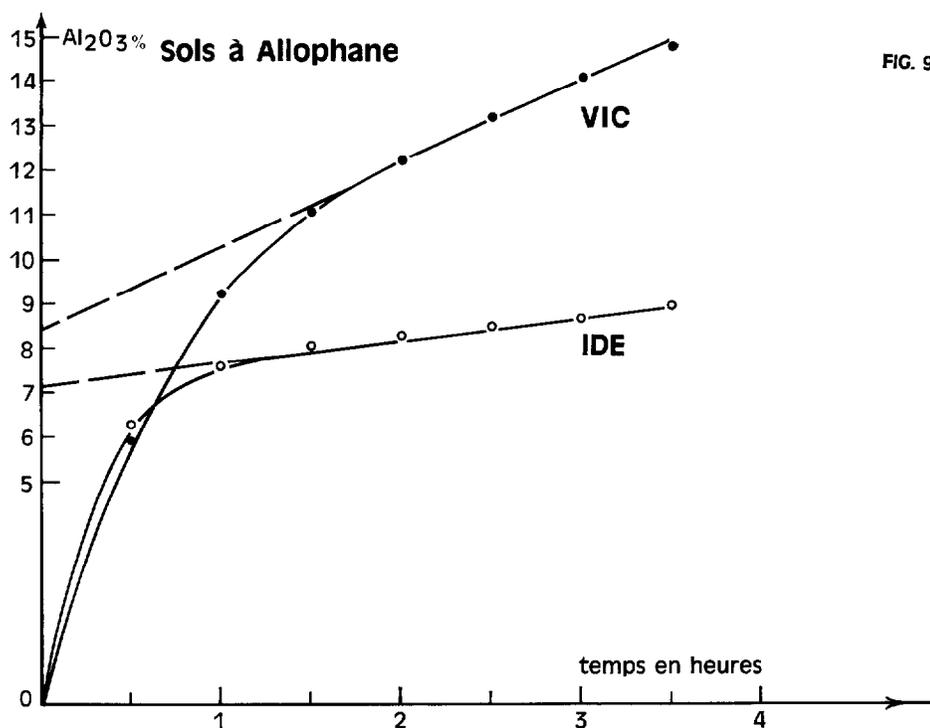


FIG. 9

amorphe (6 à 9 %). Dans tous les autres, les teneurs sont faibles à très faibles, mais presque toujours indiscutables, dans toutes les catégories de sols. La branche rectiligne de la courbe présente une pente toujours notable (contrairement à ce qui a été observé pour le fer). Il doit s'agir (en dehors de l'échantillon MAD), d'une attaque lente, mais régulière, des minéraux argileux (kaolinite et montmorillonite) des sols.

4.3 - EXTRACTION DE LA SILICE AMORPHE

La silice est dosée dans les solutions acides et alcalines. Les solutions acides contiennent entre 1 et 50 ppm ; les solutions alcalines entre 2 et 40 ppm. Les solutions alcalines renferment entre 2 et 10 fois plus de silice que les solutions acides (à l'exception de celles obtenues pour les sols à allophane). On doit toujours doser la silice dans les solutions acides. (Tableau 2).

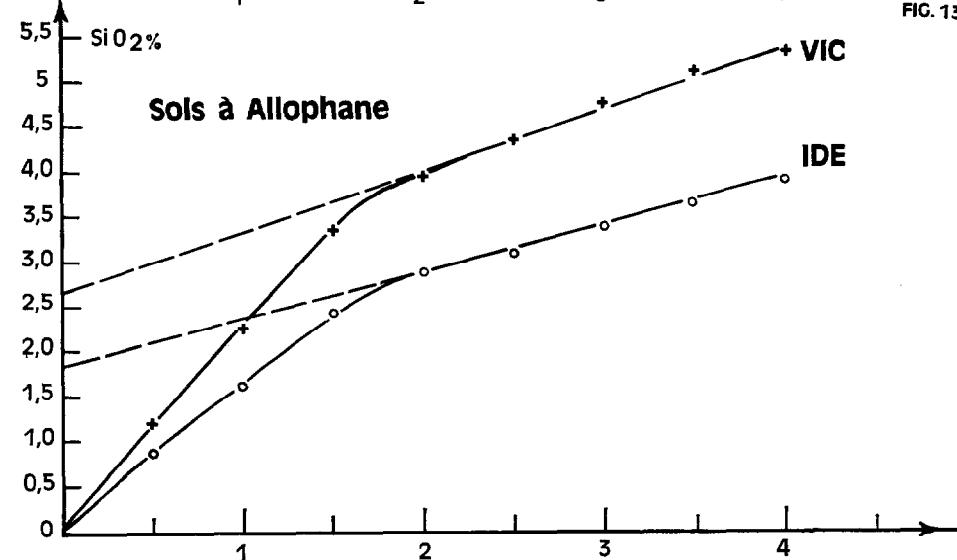
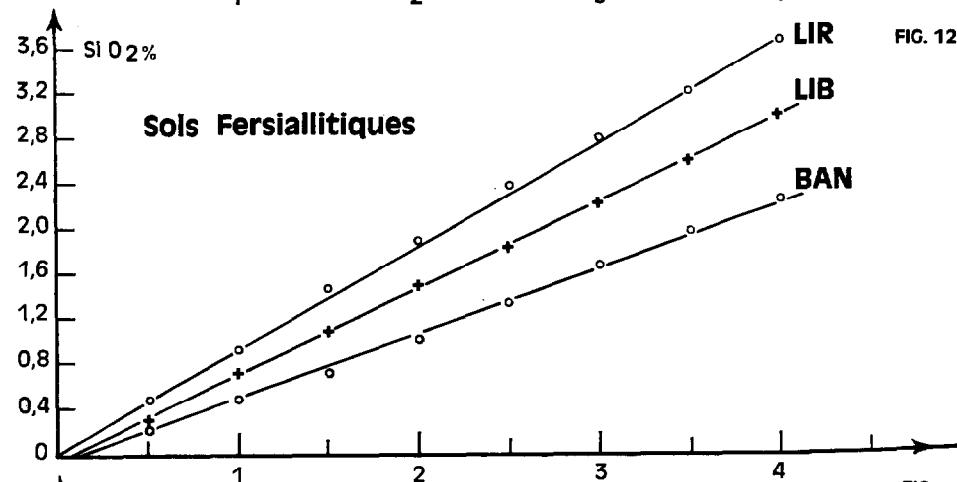
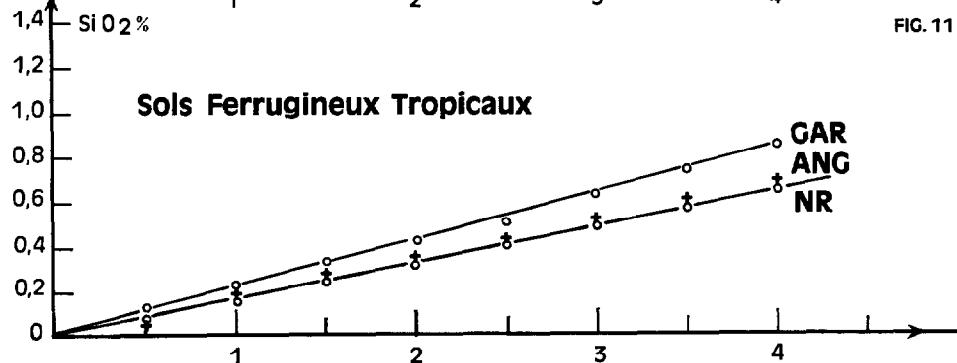
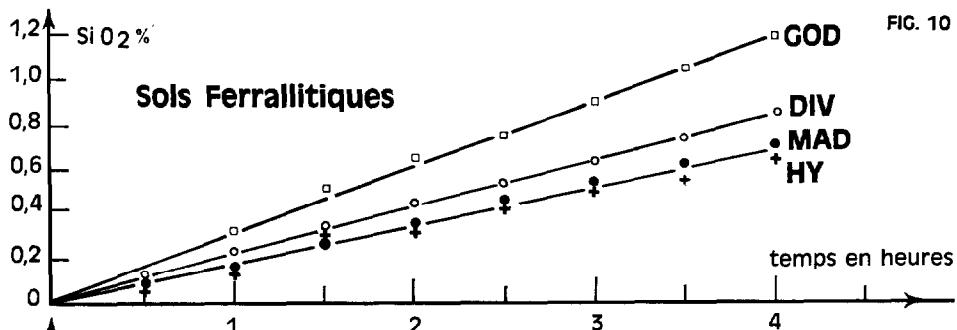
Sols ferrallitiques (fig. 10)

Tous les échantillons fournissent une droite, sans aucune inflexion, qui passe par l'origine. Au bout de 8 traitements, entre 0,6 et 1,2 % de silice a été extrait.

Cette silice est attribuée à l'attaque des minéraux argileux (essentiellement de la kaolinite), ce qui correspond à 1,3 à 2,6 % de kaolinite.

TABLEAU 2 — Extraction de la silice par la méthode HCl 8 N + NaOH 0,5 N
 Comparaison entre les extractions acides et sodiques

SOL		Extraction								Total extrait %
		n° 1 30 mn	n° 2 1 h	n° 3 1 h 30	n° 4 2 h	n° 5 2 h 30	n° 6 3 h	n° 7 3 h 30	n° 8 4 h	
MAD	Extraction ClH	0,01	0,01	0,02	0,02	0,01	0,01	0,01	0,02	0,11
	— NaOH	0,08	0,07	0,08	0,07	0,08	0,07	0,07	0,07	0,59
	Total	0,09	0,08	0,10	0,09	0,09	0,08	0,08	0,09	0,70 %
	— cumulé		0,17	0,27	0,36	0,45	0,53	0,61	0,70	
DIV	Extraction ClH	0,02	0,01	0,02	0,02	0,01	0,01	0,01	0,02	0,12
	— NaOH	0,09	0,10	0,10	0,06	0,10	0,08	0,10	0,08	0,71
	Total	0,11	0,11	0,12	0,08	0,11	0,09	0,11	0,10	0,83 %
	— cumulé		0,22	0,34	0,42	0,53	0,62	0,73	0,83	
HY	Extraction ClH	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,16
	— NaOH	0,05	0,06	0,08	0,07	0,06	0,05	0,05	0,05	0,48
	Total	0,07	0,08	0,10	0,09	0,08	0,07	0,07	0,07	0,64 %
	— cumulé		0,15	0,25	0,34	0,42	0,49	0,56	0,63	
GOD	Extraction ClH	0,05	0,06	0,06	0,06	0,05	0,06	0,06	0,06	0,46
	— NaOH	0,08	0,14	0,14	0,04	0,08	0,08	0,08	0,08	0,72
	Total	0,13	0,20	0,20	0,10	0,13	0,14	0,14	0,14	1,18 %
	— cumulé		0,33	0,53	0,63	0,76	0,90	1,04	1,18	
NR	Extraction ClH	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,24
	— NaOH	0,04	0,05	0,06	0,06	0,04	0,05	0,05	0,04	0,39
	Total	0,07	0,08	0,09	0,09	0,07	0,08	0,08	0,07	0,63 %
	— cumulé		0,15	0,24	0,33	0,40	0,48	0,56	0,63	
ANG	Extraction ClH	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,08
	— NaOH	0,04	0,10	0,08	0,07	0,08	0,07	0,08	0,09	0,61
	Total	0,05	0,11	0,09	0,08	0,09	0,08	0,09	0,10	0,69 %
	— cumulé		0,16	0,25	0,33	0,42	0,50	0,59	0,69	
GAR	Extraction ClH	0,02	0,02	0,03	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,17
	— NaOH	0,10	0,08	0,08	0,07	0,06	0,10	0,09	0,08	0,66
	Total	0,12	0,10	0,11	0,09	0,08	0,12	0,11	0,10	0,83 %
	— cumulé		0,22	0,33	0,42	0,50	0,62	0,73	0,83	
LIR	Extraction ClH	0,10	0,12	0,12	0,12	0,12	0,10	0,14	0,12	0,94
	— NaOH	0,25	0,30	0,27	0,27	0,21	0,26	0,22	0,25	2,03
	Total	0,35	0,42	0,39	0,39	0,33	0,36	0,36	0,37	2,97 %
	— cumulé		0,77	1,16	1,55	1,88	2,24	2,60	2,97	
LIB	Extraction ClH	0,10	0,14	0,16	0,12	0,10	0,10	0,12	0,14	0,98
	— NaOH	0,38	0,33	0,36	0,36	0,36	0,30	0,27	0,33	2,69
	Total	0,48	0,47	0,52	0,48	0,46	0,40	0,39	0,47	3,67 %
	— cumulé		0,95	1,47	1,95	2,41	2,81	3,20	3,67	
BAN	Extraction ClH	0,06	0,06	0,06	0,06	0,08	0,06	0,08	0,08	0,54
	— NaOH	0,22	0,20	0,20	0,25	0,23	0,26	0,23	0,21	1,74
	Total	0,28	0,26	0,26	0,31	0,31	0,32	0,31	0,29	2,34 %
	— cumulé		0,54	0,80	1,11	1,42	1,74	2,05	2,34	
VIC	Extraction ClH	0,70	0,60	0,40	0,36	0,26	0,16	0,16	0,16	2,80
	— NaOH	0,50	0,54	0,67	0,20	0,20	0,20	0,21	0,20	2,72
	Total	1,20	1,14	1,05	0,56	0,46	0,36	0,37	0,36	5,50
	— cumulé		2,34	3,39	3,95	4,41	4,72	5,09	5,45	
IDE	Extraction ClH	0,30	0,26	0,28	0,20	0,12	0,11	0,11	0,08	1,46
	— NaOH	0,50	0,56	0,45	0,35	0,13	0,16	0,15	0,16	2,46
	Total	0,80	0,82	0,73	0,55	0,25	0,27	0,26	0,24	3,92 %
	— cumulé		1,62	2,35	2,90	3,15	3,42	3,68	3,92	



Sols ferrugineux tropicaux (fig. 11)

Ici encore les échantillons traités fournissent une droite. Après huit traitements, 0,8 % au maximum a été extrait (correspondant à 1,7 % de kaolinite).

Sols fersiallitiques (fig. 12)

On obtient encore des droites ; mais cette fois les teneurs en silice sont nettement plus élevées, 2,2 à 3,8 % de silice. Les échantillons sont constitués surtout d'argiles 2/1 (montmorillonite et illite). Il s'agit encore de l'attaque du réseau des minéraux argileux.

Sols à allophane (fig. 13)

Les deux échantillons traités présentent une courbe d'extraction analogue à celles obtenues pour le fer et l'alumine. A partir de la quatrième extraction, un changement de pente très net se manifeste, ce qui permet d'attribuer de 2,0 à 2,5 % de silice à des produits amorphes.

OBSERVATIONS

1. Aucun des sols à hydroxydes traités ne renferme de produit siliceux contenant une forme de silice susceptible d'être libérée facilement par les attaques alternées acide et alcaline. La faible quantité qui passe en solution est attribuée à une faible attaque des minéraux argileux. Ceci est corroboré par les faits suivants :

- les diagrammes X sont, en ce qui concerne la kaolinite et l'illite, plutôt améliorés ;
- les échantillons renfermant de la montmorillonite cèdent beaucoup plus de silice que les autres.

2. La possibilité d'existence de produits amorphes, siliceux, silico-alumineux, ou silico-ferrugineux, paraît donc à exclure pour ces sols.

3. Par contre, les sols à allophane renferment de manière indiscutable des teneurs en silice comprises entre 2 et 2,6 % de l'échantillon total. La présence d'un produit renfermant à la fois fer, alumine et silice sous une forme non cristallisée apparaît donc très probable.

4. Le traitement des minéraux argileux par l'alternance d'acide et de base met en évidence une attaque préférentielle de la couche octaédrique du réseau puisque la proportion d'alumine dissoute est nettement plus élevée que celle de la silice (dans le cas de la kaolinite).

Ceci est en accord avec les résultats obtenus par GASTUCHE, DELMON et VIELVOYE (1960a) qui ont montré que de fortes quantités d'alumine peuvent quitter le réseau avant qu'il ne s'effondre.

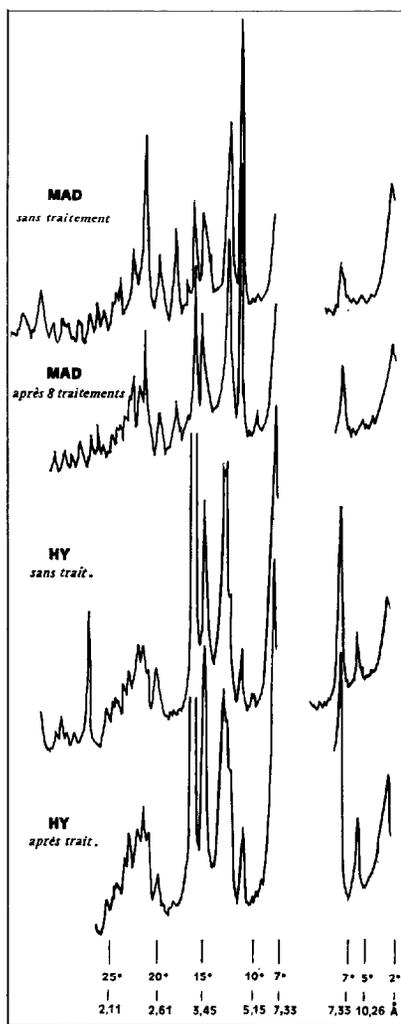


FIG. 14

Soils ferrallitiques

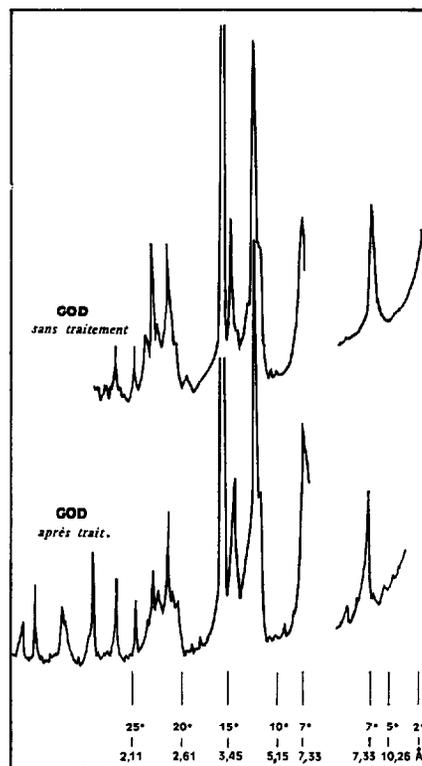


FIG. 15

Soils ferrallitiques (suite)

En ce qui concerne les produits ferrugineux, les plus fortes teneurs en valeur absolue (jusqu'à 20 %) sont associées à des sols dérivés de roches volcaniques basiques. Les sols à pseudo-sables ainsi que les sols rouges sont, en valeur relative, ceux qui renferment le plus de produits ferrugineux amorphes. Les sols bruns ou jaunes sont les plus pauvres en produits amorphes. Les andosols sont très riches en produits ferrugineux amorphes.

Le dosage de l'alumine fait apparaître des teneurs en produits amorphes variables. Les teneurs les plus élevées s'observent dans les sols qui renferment également de la gibbsite et dans les sols à allophane, 5 à 9 %. Partout ailleurs, on peut déterminer des teneurs faibles, 0,5 à 1,2 % d'alumine.

La silice amorphe n'a pu être mise en évidence parmi les sols étudiés que dans les sols à allophane.

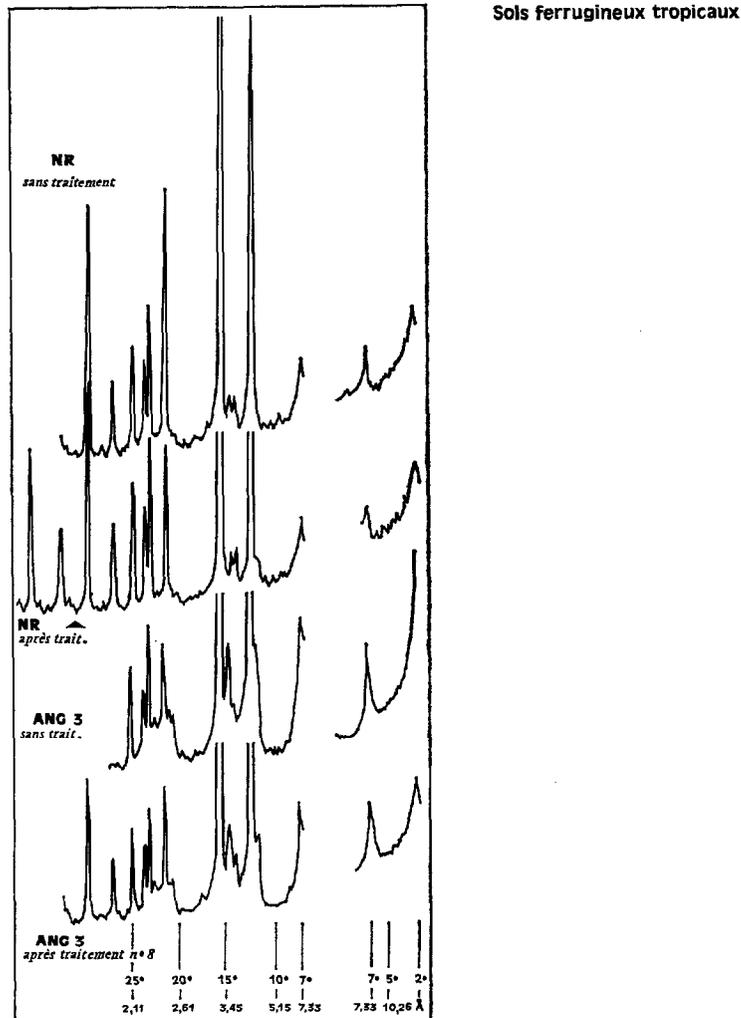


FIG. 16

En ce qui concerne les relations entre les produits amorphes et les sols classés suivant leur type génétique, il est encore certainement prématuré de tirer des conclusions (1).

Dans les **sols ferrallitiques**, l'éventail, en valeur absolue, est très grand. Seuls fer et alumine sont présents. Les sols à pseudo-sables (échantillons de sols du Cameroun et Madagascar, dérivés de basalte et de sol du Dahomey) sont riches en fer amorphe. Les sols jeunes des régions très pluvieuses sont pauvres en produits amorphes.

Dans les **sols ferrugineux tropicaux**, les teneurs en produits amorphes sont faibles en valeur absolue, mais relativement élevées en valeur relative. On peut dire que les produits ferrugineux amorphes sont importants pour ces sols.

(1) Un nombre plus grand d'échantillons que ceux dont les résultats sont présentés a été examiné.

Sols fersiallitiques

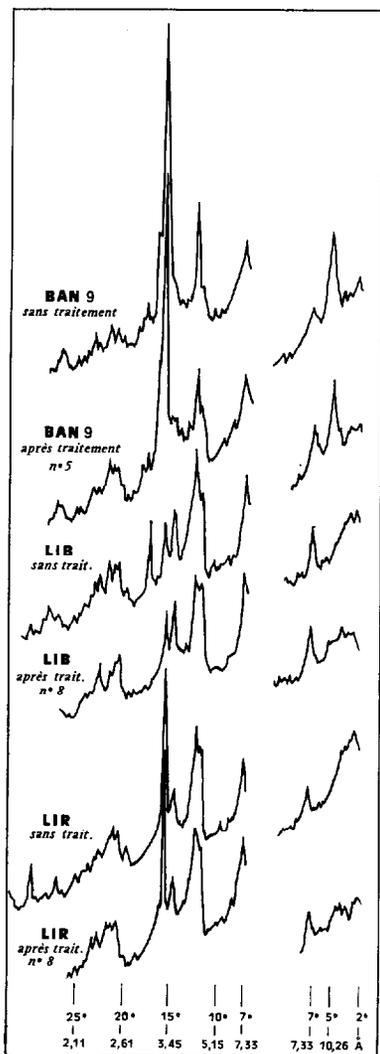


FIG. 17

Sols à allophane

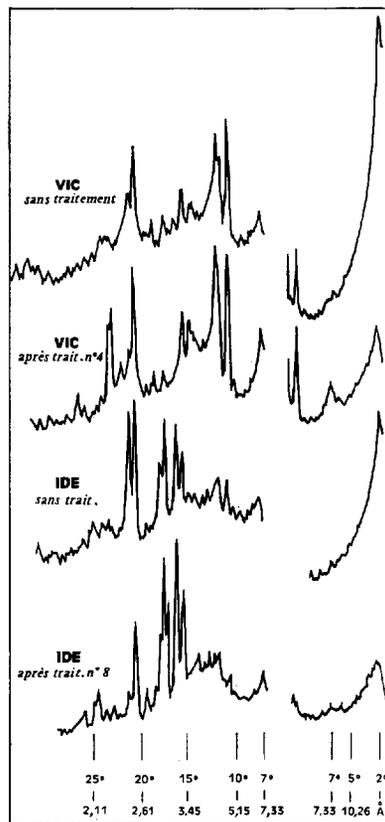


FIG. 18

Dans les **sols fersiallitiques**, les sols rouges (du Liban et du Cameroun) ont des teneurs en fer moyennes à faibles en valeur absolue, par contre, les sols bruns ont des teneurs très faibles.

Dans les **sols à allophane**, les teneurs en fer et alumine sont élevées. Ce sont les seuls à contenir de la silice sous forme amorphe.

Par conséquent, dans les sols à hydroxydes de la zone intertropicale et méditerranéenne, le fer et l'alumine amorphes peuvent exister en quantités variables. La silice est par contre toujours incluse dans le réseau d'un minéral argileux.

5 - CONCLUSIONS

Une technique d'extraction des produits amorphes des sols à hydroxydes a été mise au point. Elle consiste à attaquer le sol successivement par une solution acide puis une solution alcaline. On dose le fer et l'alumine ou la silice dans les solutions acides, l'alumine et la silice dans les solutions alcalines. Cette opération est répétée de 5 à 8 fois et permet d'obtenir une courbe de dissolution des éléments grâce à laquelle on peut déterminer les produits amorphes.

Les produits amorphes (en raison de leur petitesse ou de l'absence de cristallisation) sont plus solubles que les produits cristallisés qui les accompagnent.

Les minéraux argileux sont affectés de façon variable par les réactifs, la kaolinite et l'illite sont peu attaquées, ce qui n'est pas le cas pour la montmorillonite. L'attaque des minéraux argileux par les réactifs utilisés montre que la couche octaédrique est certainement détruite plus vite que la couche tétraédrique. La gibbsite est peu affectée par le réactif acide ou par la soude. Parmi les produits ferrugineux, hématite et goéthite sont moyennement résistantes.

Les teneurs en produits amorphes ont été calculées pour tous les échantillons examinés et comparées à celles des produits secondaires totaux (obtenues par attaque au réactif triacide). L'eau associée aux produits amorphes est celle obtenue par chauffage à 150° ; celle des produits secondaires totaux est celle de la perte à 1 000°. Les résultats sont rassemblés dans le tableau 3. On peut mettre en évidence des teneurs très variables en produits amorphes. Les sols en renfermant le plus sont les sols à allophane (31,5 %). Les sols ferrallitiques dérivés de roches volcaniques basiques sont également bien pourvus en valeur absolue. En valeur relative, les sols ferrugineux tropicaux ont des teneurs parfois élevées, outre les sols précédents.

TABLEAU 3

	Produits Amorphes					Produits secondaires Totaux					Rapports	
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	H ₂ O	Total	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	H ₂ O	Total	Prod. am.	Fe ₂ O ₃ A
											Prod. tot.	Fe ₂ O ₃ T
MAD	0	5,0	5,5	2,2	12,7	10,0	28,0	29,4	15,6	83,0	15,3	18,7
GOD	0	1,2	1,8	1,2	4,2	18,6	16,6	3,6	6,2	45,0	9,3	36,0
DIV	0	0,5	0,8	2,0	3,3	29,7	23,0	12,4	10,1	75,2	4,3	6,4
HY	0	1,2	1,5	2,2	4,9	24,4	21,8	17,8	9,5	73,5	6,6	8,4
NR	0	0,8	1,0	0,9	2,7	5,9	5,0	1,5	2,2	14,6	18,4	66,0
ANG	0	0,8	1,0	1,6	3,4	15,5	12,5	4,0	5,1	36,5	9,3	25,0
GAR	0	0,5	0,7	1,1	2,3	8,3	6,5	2,3	2,8	19,9	11,5	30,4
LIR	0	0,5	1,6	0,9	3,0	38,4	27,5	13,8	12,6	92,3	3,0	11,5
LIB	0	0,5	0,4	1,0	1,9	33,5	20,0	12,0	12,3	77,8	2,4	3,3
BAN	0	0,3	1,2	3,0	4,5	21,4	13,3	7,0	5,7	47,5	9,4	17,1
VIC	2,6	8,5	9,2	11,2	31,5	16,4	26,0	25,0	17,4	84,8	37,1	36,8
IDE	1,8	7,1	5,8	9,4	24,1	15,8	18,5	17,3	21,9	73,5	32,7	33,5

BIBLIOGRAPHIE

- DABIN (B.), 1966. — Application des dosages automatiques à l'analyse des sols. 2^e partie : attaque triacide (aluminium, fer, titane), fer total, fer libre. *Cah. ORSTOM, sér. Pédol.* IV, 1, 77-103.
- DUCHAUFOR (Ph.), SOUCHIER (B.), 1966. — Note sur une méthode d'extraction combinée de l'aluminium et du fer libre dans les sols. *Science du Sol*, 1, 17-30.
- GASTUCHE (M.C.), DELMON (B.), VIELVOYE (L.), 1960a. — La cinétique des réactions hétérogènes. Attaque du réseau silico-aluminique des kaolinites par l'acide chlorhydrique. *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1, 60-70.
- GASTUCHE (M.C.), VIELVOYE (L.), 1960b. — Cinétique comparée de l'attaque de l'hydrargillite et d'un gel d'alumine par l'acide chlorhydrique. *Bull. Soc. chim. Fr.* 6, 1216-1222.
- GORBUNOV (N.I.), DZYADEVICH (G.S.), TUNIK (V.V.), 1961. — Methods of determining non silicate amorphous and crystalline sesquioxides in soils and clays. *Soviet Soil Sci.*, 11, 1252-1259.
- HASHIMOTO (I.), JACKSON (M.L.), 1960. — Rapid dissolution of allophane and kaolinite-halloysite after dehydration. *Nat. Conf. Clays and Clay Minerals*, 7, 1958. Washington, D.C., 102-113.
- HERBILLON (A.), TRAN VINH AN (J.), 1964. — Etude de la fraction amorphe colloïdale de quelques sols tropicaux. *Congr. Int. Sci. Sol.* 8, 1964. Bucarest, vol III, 1191-1201.
- HERBILLON (A.), FRANCKART (R.), VIELVOYE (L.), 1966. — Evolution des fractions argileuses dans une topo séquence du Burundi. Comparaison avec les caractères morphologiques des horizons B. *Pédologie*, Gand vol. XVI, 2, 167-182.
- JACKSON (M.L.), 1965. — Free oxides, hydroxides and amorphous aluminosilicates in : Methods of soil analysis. C.A. Black, ed. in chief. *Amer. Soc. Agron.*, Madison, 778-603.
- LUNDBLAD (K.), 1934. — Studies on podzols and brown forest soils. *Soil Sci.*, 37, 137-155.
- MITCHELL (B.D.), FARMER (V.C.), McHARDY (N.J.), 1964. — Amorphous inorganic materials in soils. *Adv. Agron.*, 16, 327-373.
- Mc KEAGUE (J.A.), DAY (J.H.), 1966. — Dithionite and oxalate extractable Fe and Al as aids in differentiating various classes of soils. *Can. J. Soil Sci.*, 46, 1, 13-22.
- RONDELET (J.A.), 1960. — Caractérisation des différentes formes d'Aluminium et de Fer dans les sols tropicaux. *Conf. Internat. Sols*, 3, 1960. Dalaba, vol. I, 177-188.
- SCHWERTMANN (U.), 1964. — Differenzierung der Eisenoxide des Bodens durch Extraktion mit Ammonium oxalate lösung. *Z. Pfl. Ernähr. Düng. Bodenk.*, 105, 3, 194-202.
- SKENN (J.B.), SUMMER (M.E.), 1965. — Measurement of exchangeable aluminium in acid soils. *Nature*, Lond., 208, 5011, 712.
- STEINBERG (M.), VERNHET (S.), RIVIERE (A.), 1966. — Sur l'interprétation des spectres d'agrégats orientés donnés par les argiles en présence d'hydrates ferriques non cristallisés. *C.R., Acad. Sci.*, Paris, 262-D, 968-971.
- TAMM (O.), 1922. — Eine methode zur Bestimmung der anorganischen Komponenten der Gelkomplexen in Boden. *Medd fur Statens Skogsforsokans*, 19, 385-404.
- TRAN VINH AN (J.), 1964. — Etude de la fraction amorphe colloïdale de quelques sols tropicaux. *Mémoire Univ. Cath. Louvain*, 51 p.