Étude des sols à allophane dérivés de matériaux volcaniques des Antilles et d'Amérique latine à l'aide de techniques de dissolution différentielle

F. COLMET-DAAGE, J. et M. GAUTHEYROU

ORSTOM Antilles - Bureau des sols
Pointe-à-Pitre, Guadeloupe

C. DE KIMPE

Station de Recherches du Ministère de l'Agriculture du Canada
Ste-Foy. Québec. Canada

1re PARTIE :

Etude des produits solubilisés

RÉSUMÉ

La technique de dissolution successive acide-base mise au point par Ségalen (1968) permet de différencier diverses formes de substances amorphes aisément solubilisables et d'halloysites solubles et aide à l'estimation quantitative de celles-ci.

Dans le cas des sols à allophanes, deux extractions successives suffisent en général. Poursuivre au-delà entraîne la dissolution de produits très siliceux. Avec les sols à halloysite soluble il faut 6 à 15 extractions suivant les cas.

Les résultats obtenus sur la fraction argile ou sur le sol entier sont comparés.

En présence de cristobalite et de particules primaires, l'estimation de la silice ne peut être aussi précise que pour le fer et l'alumine.

La première partie présente les résultats concernant les produits solubilisés.

La deuxième partie concerne les produits résiduels après les attaques et renferme la discussion.

ABSTRACT

The technique of successive acid-base dissolutions formulated by Ségalen (1968) enables one to differentiate various forms of amorphous substances easily solubilized and soluble halloysites. The technique also contributes to the quantitative estimation of these forms.

Generally, in the case of allophane soils, two successive extractions are sufficient. More than two extractions dissolve very siliceous products. With soluble halloysitic soils, from 6 to 15 extractions are necessary, according to the case.

The result obtained concerning the clayey fraction or the whole soil are compared.

In presence of cristobalite and of primary particles, the estimation of silica cannot be as exact as for iron and alumina.

The first part shows the results concerning the solubilized products.

The second part concerns the residual products after treatment and includes the discussion.

Cah. ORSTOM, série Pédol., vol. XI, n° 2, 1973 : 97-120.

PLAN

Première Partie

1. Introduction

2. Techniques d'extractions et de dosage
   2.1. Extraction
   2.2. Principe des dosages
   2.3. Précision des dosages
   2.4. Reproductibilité et régularité de l'extraction.

3. Les sols étudiés
   3.1. Les sols à allophane hydratés
   3.2. Les sols très hydratés contenant de l'halloysite
   3.3. Les sols brun-rouille argileux à halloysite
   3.4. Les regosols sur cendres de régions sèches
   3.5. Les sols ferrallitiques et les ferrisols

4. Les substances dissoutes
   4.1. Alumine et silice
   4.2. Dissolution du fer

5. Comparaison des produits extraits par une, deux ou six attaques successives acide-base et une seule attaque acide
   5.1. Introduction
   5.2. Les sols à allophane sans gibbsite
   5.3. Les sols à allophane avec gibbsite
   5.4. Sols euthrophes à halloysite. Ferrisols et sols ferrallitiques

6. Quelques remarques sur la technique de dissolution
   6.1. Bilan des produits solubilisés et résiduels
   6.2. Modification des substances dissoutes suivant l'intensité de l'attaque

7. Conclusion

8. Bibliographie

I. INTRODUCTION

De nombreuses méthodes de dissolution, dites sélectives, sont proposées dans la littérature concernant les sols et les minéraux argileux. Certaines sont recommandées pour l'extraction de diverses formes du fer, [méthode DEB ,(1950), MEHRA et JACKSON, (1960)], d'autres pour l'alumine qui existe sous des états variés.

Aucune de ces méthodes, mises au point sur les sols de régions particulières, ne peut être considérée comme vraiment spécifique de la solubilisation de telle forme d'une substance.

C'est ainsi que la technique MEHRA et JACKSON (1960) à l'hydrosulfite que l'on démontre effectivement capable de dissoudre toute la goethite de certains sols, en deux ou trois extractions, est mise en défaut dans bien des sols à hydroxydes à évolution ferrallitique de la zone intertropicale.

Les techniques proposées pour la dissolution de l'alumine incluse entre les feuillets de certaines montmorillonites ou vermiculites et qui inhibent les propriétés de gonflement avec les substances organiques comme le glycérol, ou l'effondrement du réseau par chauffage, ont des résultats très divers suivant les sols étudiés. Qu'il s'agisse de l'acide chlorhydrique à chaud, du fluorure d'ammonium, de la soude, du chlorure de potassium, de la potasse, du citrate de sodium..., le temps de contact, les températures, les concentrations recommandés sont très variés. Certains auteurs montrent qu'ils obtiennent de bons résultats avec des réactifs peu concentrés, appliqués durant de courtes périodes, et jugent ainsi que tout renforcement de ces traitements risque d'entraîner des dissolutions excessives non recherchées des argiles. D'autres auteurs, pour obtenir des résultats appréciables, utilisent ces mêmes réactifs dans des conditions beaucoup plus énergiques. Les temps d'attaque suggérés pour la potasse peuvent ainsi varier de 5 minutes à 15 heures, ou plusieurs jours, la résistance à la solubilisation des substances que l'on cherche à atteindre étant très variée suivant les sols.

Pour l'étude des substances amorphes ou faiblement cristallisées, de composition incertaine et de nature variée, que renferment les sols tropicaux, il a donc paru plus judicieux de s'en tenir à des techniques moins complexes d'utilisation, permettant des dosages ultérieurs, relativement aisés, des substances dissoutes, et de mieux percevoir, par des répétitions successives, l'ordre et les lois de la solubilisation des diverses substances.

C'est en se basant sur divers travaux effectués, en particulier par des pédologues belges, que SEGALEN (1968) a pu mettre au point une technique utilisant alternativement l'acide chlorhydrique à froid 8 N, et la soude 0,5 N à chaud, avec répétitions successives. Cette méthode ne cherche pas à éviter la dissolution effective partielle de certaines argiles ou autres substances cristallines, car le seuil à partir duquel celle-ci devient sensible, ne peut pas être déterminé à l'avance avec précision, étant trop variable suivant les sols, mais elle cherche à éviter les variations de la composition des produits solubilisés au cours des attaques successives ainsi que les transformations que ces pertes de substances entraînent sur les produits résiduels après traitements.

SEGALEN (1968) a pu montrer, par l'examen aux rayons X des produits avant et après sept attaques que la kaolinite était très peu touchée. L'identification

de l'allophane et de l'halloysite exige d'opérer sur des produits non chauffés. On a donc été obligé de partir de produits séchés à l'air à la température ordinaire, avec les inconvénients que cela présente pour la détermination de l'humidité. Il en résulte une imprécision inévitable dans l'estimation de l'eau liée aux oxydes dosés, et dans l'appréciation de ce que représente le culot résiduel, par rapport au poids initial.

2. TECHNIQUES D'EXTRACTION ET DE DOSAGES

2.1. Extraction

C'est la méthode indiquée par SEGALEN (1968). Le cycle d'attaque comprend un traitement à l'acide chlorhydrique 8 N à température ambiante pendant trente minutes, suivi d'un rinçage à l'eau puis d'un traitement à la soude demi-normale au bain-marie bouillant durant cinq minutes. Les trois solutions sont réunies pour le dosage du fer, de la silice et de l'alumine. Ce cycle est répété, suivant les sols, de six à quinze fois.

On opère sur le sol entier réduit à 0,5 mm ou sur la fraction inférieure à deux microns.

2.2. Principe des dosages (Fig. 1)

On utilise un analyseur automatique (1).

2.2.1. LE FER TRIVALENT est réduit à l'état ferreux par le chlorhydrate d'hydroxylamine et dosé à 505 nm, par colorimétrie du complexe très stable formé avec l'o-phénanthroline à pH 3,5 en milieu tamponné à l'acétate de sodium. Pour prévenir la précipitation éventuelle de phosphate de fer et d'alumine, on ajoute du citrate de sodium. Ce dosage a été étudié par SHOLTES et THULBOURNE (1963) ; MARTEN et GRADY (1966) ; DABIN (1966) et permet de doser de 2 à 200 γ/ml de Fe_2O_3.

2.2.2. — L'ALUMINIUM est dosé à 530 nm par colorimétrie de la laque formée avec l'ériochrome cyanine en milieu tamponné à pH 6,4. Le fer est réduit à l'état ferreux par l'acide ascorbique et donne, dans ces conditions, un fond très faible avec le réactif. On dose de 2 à 150 γ/ml de Al_2O_3. Parmi les auteurs ayant réalisé ce dosage sur autoanalyseur, on peut citer : SHOLTES et THULBOURNE (1963), DABIN (1966).

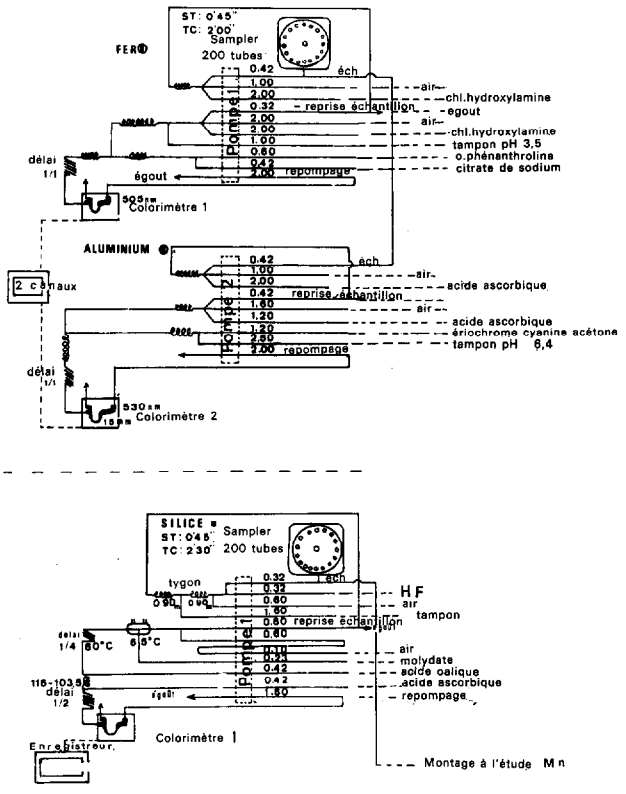


Figure 1 — SCHEMAS DES MANNIFOLDS UTILISES POUR LES DOSAGES DU FER, DE L'ALUMINE ET DE LA SILICE AU TECHNICON-AUTOANALYSER DU LABORATOIRE DE L'O.R.S.T.O.M. DES ANTILLES.

2.2.3. — LA SILICE, en milieu très acide, risquant d'être inactivée lors du stockage des échantillons dans l'attente de l'analyse, est remise en solution au moment du dosage par l'acide fluorhydrique. Ce complexe silico-fluorhydrique peu stable, est ensuite détruit par l'acide borique qui régénère une silice active, réagissant avec le molybdate, pour donner le complexe silico-molybdique jaune. Ce complexe est réduit par l'acide ascorbique, après destruction par l'acide oxalique du complexe phosphomolybdique formé simultanément. La mesure est effectuée à 625 nm, zone où la réduction éventuelle du molybdate serait gênante, mais qui permet d'utiliser l'équipement standard dont

(1) Autoanalyzer Technicon.

on dispose, sans faire appel à des cellules sensibles dans le proche I.R. (820 nm).

On dose directement de 2 à 150 γ/ml de SiO_2. Ce dosage a été rapporté notamment par CHARLOT (1956) et étudié à l'auto-analyseur pour les sols par DABIN et PELLOUX (1968).

2.3. Précision et méthodes de dosage

Pour le dosage du fer, il faudrait tenir compte du phosphore dont certains sols à allophane (assez rares), peuvent renfermer des teneurs importantes atteignant 10 %. Dans ce cas, le débit de citrate peut être insuffisant pour prévenir la précipitation de quantités notables de phosphate de fer.

Pour l'aluminium en milieu réducteur et au pH choisi, seul Ti, Fe et Mn semblent susceptibles de donner un léger fond dans les extraits de sol.

Pour la silice, l'interférence principale est celle du phosphore qui donne la même réaction (éliminée par l'acide oxalique). Mn, Co, Mo, Al, Fe donnent une interférence négative qui peut être importante (PELLOUX in DABIN, 1968). Ces interférences sont jugulées par la triéthanolamine et éventuellement par l'acide ascorbique.

La matière organique est énergiquement extraite par la soude à chaud. La solution étant acide, seuls les acides fulviques, peu colorés, restent dissous et absorbent dans la zone inférieure à 450 nm. La matière organique doit être détruite par l'eau oxygénée(dans les horizons qui en renferment beaucoup. Cette destruction pourrait provoquer quelques modifications dans l'extraction des produits amorphes (LAUKULICH *et al.*, 1970) mais certains artéfacts de dosages peuvent provenir de matières organiques en solution ou en pseudo-solution.

Les essais de reproductibilité ont porté sur différents extraits contenant des quantités différentes de Fe, Al, Si et classés en cinq zones :

4 %, 3 %, 2 %, 1 %, inf. 1 %.

Dans le tableau 1, les analyses de Fe 4 % et Si 4 % par exemple ne correspondent pas forcément à des dosages effectués sur le même sol. Les cinq valeurs données pour un même élément, proviennent de cinq dosages effectués sur le même extrait, dans des séries différentes.

2.4. Reproductibilité et régularité de l'extraction

Si on compare les extractions faites sur plusieurs prises d'un même échantillon, on constate que les erreurs pour les cycles d'attaques correspondants peuvent être importantes et parfois dépasser 20 %. Ces variations sont dues pour une bonne part à la difficulté de récupérer la totalité du liquide après centrifugation mais elles se compensent en deux ou trois cycles successifs. Si on considère les variations obtenues sur le cumul de 6 ou 7 extraits on s'aperçoit que la méthode est régulière et que les résultats sont compris entre ±5 % si on opère correctement. Dans le cas du sol entier, une certaine hétérogénéité due au sable est possible, la prise étant très faible. Il est alors préférable de répéter les déterminations sur deux ou trois prises distinctes du même échantillon.

Diagramme de fréquence cumulée des erreurs %
sur la somme des 7 extraits acide-base
(80 échantillons)

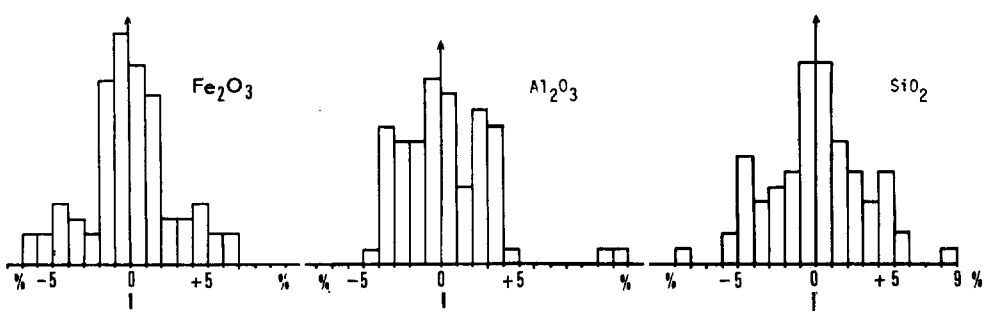


Figure.2

TABLEAU 1

PRECISION DES DETERMINATIONS DU *FER*, DE L'*ALUMINIUM* ET DE LA *SILICE* SUR EXTRAITS ACIDE-SOUDE
(TECHNIQUE SEGALEN - 1968 - avec destruction de la matière organique)

n = 5 déterminations sur un même extrait, effectuées sur une période de 15 jours dans 5 séries différentes à 5 emplacements du sampler. -

teneur voisine de	numéro des extraits	Fe_2O_3	Al_2O_3	SiO_2
4 %	1 ou 2	3.920 3.840 3.920 3.900 3.850 — Σ 19.430 — $\bar{x}$ 3.886 v = 0.00148 σ = ± 0.038 σ_m = ± 0.017 valeur moyenne vraie P = 0.05 : 3.886 ± 0.017 erreur relative moyenne ± 1.21 %		4.560 4.420 4.560 4.500 4.520 — Σ 22.560 — $\bar{x}$ 4.512 v = 0.00332 σ = ± 0.058 σ_m = ± 0.026 valeur moyenne vraie P = 0.05 : 4.512 ± 0.072 erreur relative moyenne ± 1.59 %
3 %	1 2 3	2.830 2.840 2.800 2.800 2.830 — Σ 14.100 — $\bar{x}$ 2.820 v = 0.00035 σ = ± 0.019 σ_m = ± 0.008 valeur moyenne vraie P = 0.05 : 2.820 ± 0.022 erreur relative moyenne ± 0.78 %	3.060 3.000 2.900 2.980 3.000 — Σ 14.940 — $\bar{x}$ 2.988 v = 0.00332 σ = ± 0.058 σ_m = ± 0.026 valeur moyenne vraie P = 0.05 : 2.988 ± 0.072 erreur relative moyenne ± 2.41 %	3.400 3.400 3.320 3.380 3.300 — Σ 16.800 — $\bar{x}$ 3.360 v = 0.00131 σ = 0.036 σ_m = ± 0.016 valeur moyenne vraie P = 0.05 : 3.360 ± 0.044 erreur relative moyenne ± 1.31 %
2 %	3 ou 4	1.680 1.640 1.650 1.680 1.660 — Σ 8.310 — $\bar{x}$ 1.662 v = 0.00032 σ = ± 0.018 σ_m = ± 0.008 valeur moyenne vraie P = 0.05 : 1.662 ± 0.022 erreur relative moyenne ± 1.32 %	1.700 1.780 1.740 1.760 1.700 — Σ 8.680 — $\bar{x}$ 1736 v = 0.00128 σ = ± 0.036 σ_m = ± 0.016 valeur moyenne vraie P = 0.05 : 1.736 ± 0.044 erreur relative moyenne ± 2.53 %	1.920 1.850 1.920 1.890 1.880 — Σ 9.460 — $\bar{x}$ 1.892 v = 0.00087 σ = ± 0.029 σ_m = ± 0.013 valeur moyenne vraie P = 0.05 : 1.892 ± 0.036 erreur relative moyenne ± 1.90 %
1 %	4 ou 6	0.800 0.815 0.820 0.800 0.815 — Σ 4.050 — $\bar{x}$ 0.810 v = 0.00009 σ = ± 0.009 σ_m = ± 0.004 valeur moyenne vraie P = 0.05 : 0.810 ± 0.011 erreur relative moyenne ± 1.36 %	1.040 1.040 1.060 1.040 1.080 — Σ 5.260 — $\bar{x}$ 1.052 v = 0.00032 σ = ± 0.018 σ_m = ± 0.008 valeur moyenne vraie P = 0.05 : 1.052 ± 0.022 erreur relative moyenne ± 2.09 %	1.080 1.040 1.040 1.090 1.100 — Σ 5.350 — $\bar{x}$ 1.070 v = 0.00080 σ = ± 0.028 σ_m = ± 0.013 valeur moyenne vraie P = 0.05 : 1.070 ± 0.036 erreur relative moyenne ± 3.36 %
< 1 %	7	0.272 0.272 0.280 0.270 0.280 — Σ 1.374 — $\bar{x}$ 0.274 v = 0.002 σ = ± 0.005 σ_m = ± 0.002 valeur moyenne vraie P = 0.05 : 0.274 ± 0.005 erreur relative moyenne ± 1.82 %	0.480 0.480 0.440 0.470 0.440 — Σ 2.310 — $\bar{x}$ 0.462 v = 0.00041 σ = ± 0.020 σ_m = ± 0.009 valeur moyenne vraie P = 0.05 : 0.462 ± 0.025 erreur relative moyenne ± 5.41 %	

III. LES SOLS ÉTUDIÉS

Il est possible de classer les sols étudiés en plusieurs groupes. On ne reviendra pas en détail sur les propriétés de chacun de ces groupes de sols, dont l'étude a déjà été faite dans de précédents articles (COLMET-DAAGE, GAUTHEYROU, de KIMPE, SIEFFERMANN et al., 1965, 1967, 1969, 1970). Un tableau résume l'essentiel des résultats concernant les caractéristiques analytiques principales. Les diagrammes de rayons X seront examinés en détail dans les chapitres suivants, en même temps que les modifications qu'ils subissent du fait des traitements chimiques.

Ces échantillons ont des origines variées : Martinique, Guadeloupe, Equateur, Nicaragua, Costa Rica, ce qui est garant de la représentativité des résultats obtenus et des extrapolations. Les propriétés sont résumées dans le tableau n° 2.

3.1. Les sols à allophane fortement hydratés

3.1.1. SUR MATÉRIAUX CENDREUX FINS

Ils sont caractérisés par une texture fine, pseudo-limoneuse, au toucher onctueux, savonneux, bien caractéristique. Le sol humide s'émiette aisément et l'absence de sables grossiers rend l'échantillonnage par tamisage, relativement facile et fidèle. Leur capacité d'absorption pour l'eau est considérable. Les humidités à pF 2,5, déterminées sur échantillons conservés frais, sont voisines des humidités mesurées au champ et peuvent dépasser 100 d'eau pour 100 g de sol séché à 105° et même parfois 200 (1). L'humidité à pF 4,2 dépasse souvent 60 et parfois 100. Sur échantillon séché à l'air à température ordinaire, la détermination des humidités à pF 2,5 et 4,2, donne des valeurs considérablement plus basses, soulignant ainsi l'irréversibilité de cette déshydratation par simple séchage à l'air. L'humidité du sol en place ne descend pratiquement pas en-dessous de la valeur correspondante au pF 4,2, déterminée sur sol conservé humide. La densité apparente est le plus souvent comprise entre 0,35 et 0,60. La capacité d'échange de base déterminée en utilisant, sur sol conservé dans son humidité naturelle, la méthode à l'acétate d'ammonium et lavage à l'alcool est très élevée et peut doubler de valeur lorsque le pH de détermination passe de 4 à 9. Elle paraît plus faible lorsque la mesure est effectuée sur échantillon séché à l'air.

3.1.2. AVEC PRÉSENCE D'UN PEU DE MINÉRAUX ARGILEUX

Les propriétés sont sensiblement les mêmes que dans le groupe précédent, mais la présence en quantité modérée de kaolinite ou d'halloysite, contribue à les atténuer. Les limites de ce groupe de sols avec le précédent, sont souvent un peu arbitraires.

3.1.3. SUR MATÉRIAUX GROSSIERS

Développés sous des climats similaires, la taille plus importante des particules primaires cendreuses, voire des graviers ponceux, n'a pas permis une évolution aussi rapide de l'altération dans l'ensemble des horizons. Il s'agit aussi parfois de dépôts plus récents. Quelle qu'en soit la raison, jeunesse ou difficulté de l'altération, on retrouve les propriétés précédemment indiquées, mais sous une forme quelque peu atténuée.

3.1.4. A GIBBSITE

La gibbsite existe en quantité notable. Il s'agit, en général, de formations plus anciennes, dans lesquelles la présence de la kaolinite ou de l'halloysite, quoique en faibles quantités, est fréquente.

3.1.5. FORMANT TRANSITION VERS LES SOLS À HALLOYSITE

La présence de l'halloysite est déjà importante, mais encore peu sensible au toucher sur le terrain. Les sols se distinguent assez bien des sols à allophane hydratés, par un ensemble de propriétés (aspect, coloration foncée en profondeur, etc.).

3.2. Les sols très hydratés contenant de l'halloysite

3.2.1. HALLOYSITE BLANCHE DE PROFONDEUR

Dans cette rubrique imprécise, ont été placées des argiles blanches de profondeur, qui, outre une capacité pour l'eau importante et parfois aussi d'échange de base élevée, présentent, aux rayons X, le diagramme

(1) Humidité rapportée au sol séché à 105 °C.

caractéristique de l'halloysite. Il s'agit, probablement, d'une forme assez particulière, les tubes n'apparaissant pas au microscope électronique.

3.2.2. HALLOYSITE AISÉMENT SOLUBLE

Ces sols présentent une forte rétention pour l'eau, avec une capacité de réabsorption importante après séchage à l'air et une très forte capacité d'échange de bases. La somme des bases échangeables, avec une proportion notable de magnésium, est beaucoup plus importante que dans les sols à allophane hydratés des régions humides. Les diagrammes de rayons X et dans l'infrarouge, s'apparentent à ceux de l'halloysite à 10 Å. Le microscope électronique montre des tubes renflés et des glomérules.

3.3. Les sols brun-rouille argileux à halloysite (Sols bruns eutrophes)

Ce sont, en fait, des sols dont l'évolution ferrallitique est encore peu poussée. L'halloysite domine en général, mais la proportion de substances amorphes allophaniques n'est, sans doute, pas négligeable, au moins dans certains sols. La goethite commence à s'individualiser. La teneur en argile peut atteindre 60 %, mais dans les sols de certaines basses plaines d'Equateur, la teneur en sable fin est élevée et la proportion de la fraction colloïdale ne dépasse guère 10 %.

3.4. Les régosols sur cendres de régions sèches

Il s'agit plutôt, en fait, de niveaux de cendres très peu altérées, dans lesquels la présence de substances minérales colloïdales est à peine décelable. Situés en régions sub-désertiques, ces sols sont aussi très pauvres en matières organiques.

Il a été jugé intéressant de comparer les résultats obtenus sur ces sols avec ceux résultant de l'attaque des sables cendreux, séparés d'autres sols, ou de verres synthétiques finement broyés.

3.5 Les sols ferrallitiques et les ferrisols

On a trouvé intéressant, à titre de comparaison, de faire figurer les résultats obtenus sur quelques autres sols fréquemment rencontrés en régions tropicales.

TABLEAU 2 : DETERMINATION ANLYTIQUES CONCERNANT LES SOLS ÉTUDIES.

Types de sols	Echantillon	Profondeur en cm	Pluviométrie annuelle en mètres.	Altitude en mètre	Densité apparente	Mesures du pF effectuées sur sol frais eau naturelle	sur sol frais 2.5	sur sol frais 4.2	sur sol sec 2.5	sur sol sec 4.2	Cations échangeables en mé p.100	Capacité d'échange de cations en mé % sur sol conservé humide aux pH 4	conservé humide aux pH 7	conservé humide aux pH 9	sec à pH 7	pH eau	pH KCl	Azote total g. %	Mode de dispersion
Sols à allophane -très hydratés	CR 10	50-100	4	1600		175	207	143	83	42	0.5	37	77	89	56	5.4	5.6	0.19	HCl
	SM26d	130	3	400	0.36	100	100	47	50	23		23	45	62	35	6.3	5.8	0.15	HCl
	M 188b	50-80	4.5	700	0.29	250	223	131		33	1.8	31	57	62	34	4.4	4.8		HCl
-avec un peu d'halloysite	MR144b	50-60	4	450	0.9		104	40		16	1.6	12	24	28	22	5.6	5.5	0.27	HCl
	SM 53	400	4.5	400		180	188	115		35	1.6	39	68			5.4	5.3	0.12	HCl
-sur cendres grossières	MR145a	0-20	4	320	0.8	80	35	17			4.7	6	13	17	12			0.29	HCl
	b	50-60	4	320	0.7		69	45			2.4	11	25	27	17			0.28	
-avec gibbsite	SM 51b	50-60	3	310	0.35	150	126			23	1.7	27	50	54	36	5.5	5.4		HCl
	CR 6b	70	3	1200	0.36	218	241	177	54	33	1	37	84	91	41	5.1	5.5	0.19	HCl
Sols à halloysite très hydratés	SM52b	50-60	2.5	210	0.7		66	46	42	28	4.6	18	34	37	28	5.6	5.1	0.18	NH_4
	N93c	70-90		500	0.58	102		72				64	79	81	73	6.6	5.7	0.30	NH_4
	CR 9	400	4	1400		118	110	69	71	45	25	19	29	41	26	5.0	4.1	0.08	NH_4
Sols brun-rouille à halloysite ou eutrophes.	SM 11b	50	2	160	0.99	57	60	54	52	37	15	29	35	41	31	5.9	5.1	0.04	NH_4
	CR 13c	90	1.5	1100		49	60		60	35	10	22	27	29)séché		5.7	5.5	0.07	NH_4
	E 102b	40	2.2	50		47	51	33	45	23	12.3	19	31	34)air		6.1		0.22	NH_4
Régosols des régions sèches de l'Equateur	E 171	0-30	0.5	2500							7.6	6	10	10	10	7.4		0.05	NH_4
	E 172a	0-30	0.5	2700							4	4	6	6	5	7.0		0.04	NH_4
	E 172b	80	0.5	2700							7.1	7	8	8.5	9	7.6		0.03	NH_4
Ferrisols et sols ferrallitiques.	L 415b	30	3	150	0.95				42	30	1.4	10	16	18)		5.0	4.3	0.16	NH_4
	L 201	70	2.5	60	1.17	50					6.0	14	17	19)séché		5.2	4.8	0.06	NH_4
	L 204	40	3	190	1.04				34	29	5.4	22	26	27)air		5.3	4.7	0.11	NH_4
	CR 14b	200	1	100		38			58	30	7.0	13	23	24)		6.0	5.2	0.07	NH_4

On est parti, soit du sol entier inférieur à 2 mm, soit de l'argile inférieure à 2 microns, extraite par sédimentation et centrifugation.

IV. LES SUBSTANCES DISSOUTES

4.1. Dissolution de l'alumine et de la silice

4.1.1. Cas des argiles inférieures à 2 microns

Les différentes courbes de dissolution portent en abscisse le nombre d'extraction acide-base et en ordonnée les substances dissoutes exprimées en oxydes p. 100 de produit initial séché à l'air sans chauffage, donc en équilibre avec le milieu ambiant à forte humidité des Antilles.

Les figures 3 et 4 montrent bien le regroupement des courbes en différents ensembles, particulièrement net, non seulement pour l'alumine, mais aussi pour la silice.

4.1.1.1 Les principaux groupes de sols

Avec les sols *fortement hydratés à allophane sans gibbsite*, le départ de l'aluminium, dès la première extraction, est très important (15 à 25 % d'Al_2O_3). Dès la deuxième extraction, les courbes de dissolution s'infléchissent très rapidement pour devenir sensiblement horizontales (fig. 3). La dissolution très brutale indique donc la présence d'un produit amorphe, très aisément soluble, qui renferme la presque totalité de l'alumine dissoute après les six attaques, et souvent aussi de l'alumine totale, obtenue après attaques à l'eau régale ou fusion. La dissolution de la silice est, par contre, beaucoup plus régulière et progressive. Elle est, cependant, en général un peu plus marquée à la première et deuxième extraction (2 à 5 % de SiO_2) et on constate un léger fléchissement dans les dernières extractions. A un premier produit dissous en quantité abondante, avec un bas rapport SiO_2/Al_2O_3, de l'ordre de 0,3, succèdent donc, pour chacune des extractions suivantes, mais en plus faible quantité, des produits de rapports plus élevés, susceptibles d'atteindre 10 ou davantage (fig. 5). Au total, en tenant compte de l'humidité et de l'eau de constitution, 80 à 90 % de la substance attaquée peuvent être dissous, la partie estimée correspondre à la fraction amorphe, pouvant atteindre 70 % avec un rapport SiO_2/Al_2O_3 voisin de 0,5.

Avec les *sols jeunes à allophane*, plus riches en cendres et ponces, les courbes de dissolution de l'alumine ont un aspect très similaire (fig. 3) de celles obtenues pour les sols à allophane fortement hydratés, mais les teneurs globales sont nettement plus faibles. Par contre, la dissolution de la silice est souvent aussi importante et plus régulière que pour le groupe précédent. Le rapport SiO_2/Al_2O_3 des produits dissous séparément par chacune des dernières extractions est très élevé, pouvant atteindre 20 à 25 (fig. 5). La quantité de produit solubilisé par les premières extractions et estimé correspondre à l'allophane ou aux substances amorphes, est très variable suivant les échantillons, mais s'accorde assez bien avec les données de l'analyse granulométrique. Le rapport SiO_2/Al_2O_3 de ce produit serait plus élevé que pour les sols précédents : 1 à 3, mais cette détermination est, comme nous le verrons, entachée de bien des incertitudes.

Pour les sols *brun-rouille argileux à halloysite*, les courbes de dissolution de l'alumine présentent un aspect fort différent de celles des sols à allophane. La solubilisation de l'alumine est plus lente, mais elle se poursuit assez régulièrement et de façon importante avec, cependant, un léger fléchissement. La silice est dissoute très régulièrement. Dans certains cas, la dissolution semble même s'accroître après la première extraction, suite sans doute à la désorganisation des réseaux (fig. 4). Partant donc avec des produits de dissolution à bas rapport SiO_2/Al_2O_3, lors de chacune des premières extractions (ce pourrait être par suite de la présence d'allophane, mais c'est plus probablement l'attaque préférentielle des couches octaédriques) on aboutit, lors des extractions suivantes, prises séparément, à des valeurs pouvant dépasser 2 (fig. 5). En poursuivant jusqu'à 15 attaques acide-base, certaines formes d'halloysite se dissolvent complètement, le produit total solubilisé ayant un rapport SiO_2/Al_2O_3 voisin de 2.

Les courbes de dissolution obtenues pour des *ferrisols* ou des *sols ferrallitiques* renfermant de l'halloysite ou des kaolinites désordonnées, sont figurées à titre de comparaison. On voit sur les figures 3 et 4, le regroupement fort différent de ces sols. La quantité de produit dissous reste faible et avec un rapport SiO_2/Al_2O_3 très bas, inférieur à 2, indiquant qu'il y a surtout attaque des couches octaédriques (fig. 5).

La dissolution d'une kaolinite bien cristallisée (kaolinite de Géorgie) est pratiquement nulle après six attaques acide-base.

En conclusion, le comportement différent à la dissolution, par la technique acide-base de la fraction inférieure à 2 microns, de chacun de ces groupements

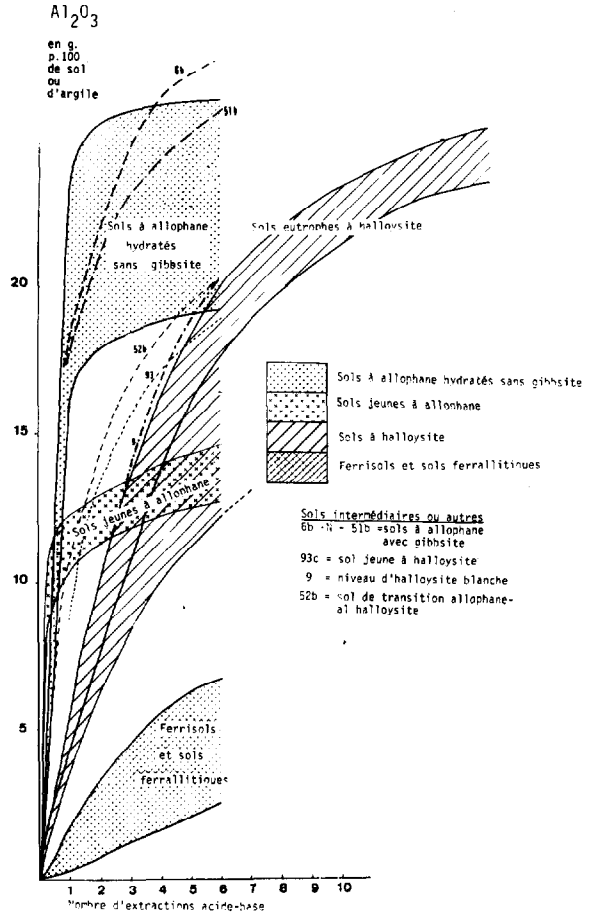


Figure 3: Délimitation des principaux groupes de sols par les courbes de dissolution de l'*ALUMINE* dans la fraction inférieure à 2 microns

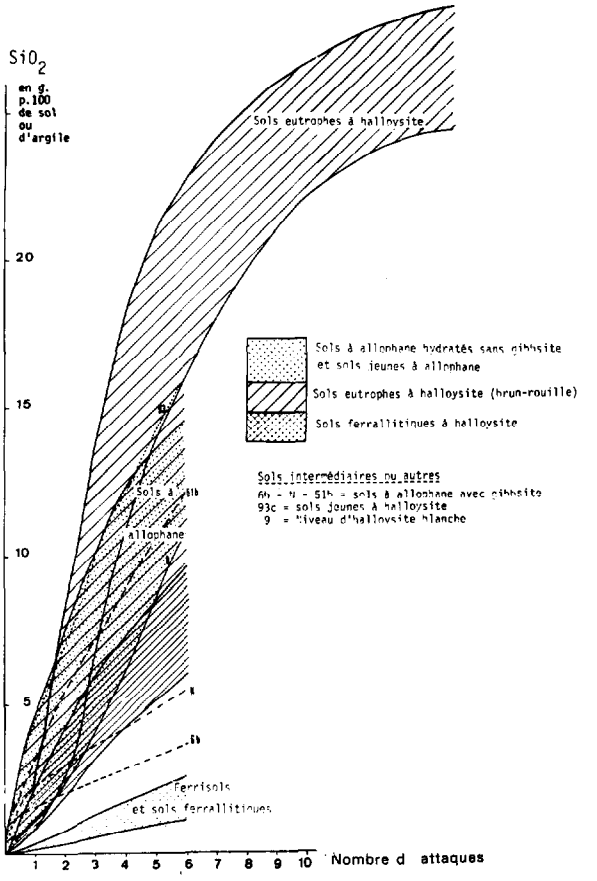


Figure 4: Délimitation des principaux groupes de sols par les courbes de dissolution de la *SILICE* dans la fraction inférieure à 2 microns

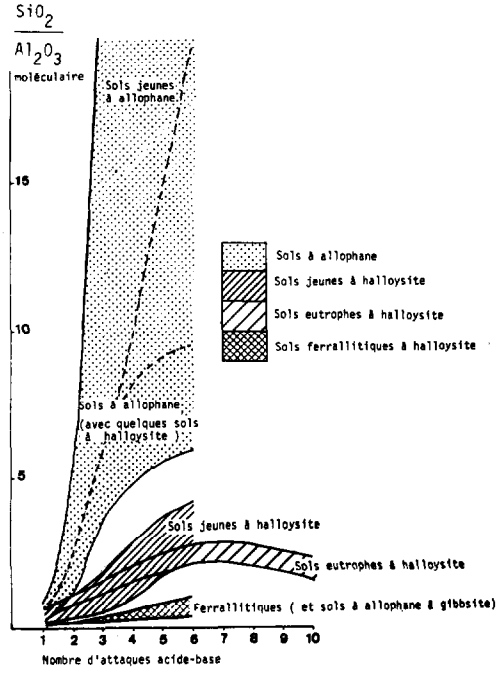


FIGURE 5 : Evolution du rapport moléculaire SiO_2/Al_2O_3 des produits dissous séparément par chacune des extractions successives.
- Cas de la fraction inférieure à deux microns.

de sols, est bien mise en évidence et peut aider à leur identification. L'estimation quantitative des substances allophaniques ou amorphes est, dans certains cas, imprécise ou incertaine, par suite des difficultés de la détermination de la silice dissoute.

4.1.1.2. Cas intermédiaires

Une illustration supplémentaire est fournie par les sols qui constituent des *intermédiaires* entre les principaux groupes déjà examinés.

C'est ainsi que l'échantillon 52*b*, sol de transition entre les sols à allophane et les sols à halloysite, dans lequel la présence de l'halloysite est encore relativement modérée, présente une courbe de dissolution pour l'alumine exactement intermédiaire, tant par sa forme que par l'ordonnée au départ de la première extraction, entre celles du groupement des sols à allophane et celles des sols à halloysite.

— L'argile blanche 9 est une halloysite de profondeur, située en région extrêmement humide et enfouie sous un sol à allophane hydraté. Elle présente un taux de dissolution pour l'alumine à la première extraction, analogue à celui des sols brun-rouille à halloysite, mais la dissolution se poursuit par la suite un peu plus activement. La courbe de dissolution de la silice s'infléchit aussi vers l'axe des ordonnées. Après un rapport silice/alumine des produits dissous, faible, de l'ordre de 0,4, lors des premières extractions, on arrive à un rapport voisin de 2.

— L'argile 93 c présente un diagramme X d'halloysite et le microscope électronique montre des tubes renflés et des glomérules concentriques. Le sol est limoneux, fortement hydraté, bien que soumis à une longue saison sèche et présente une très forte capacité d'échange de cations. La courbe de dissolution de l'alumine se place en position intermédiaire entre celles des sols allophane et celles des sols à halloysite. C'est une forme d'halloysite particulièrement soluble, puisque 85 % de l'échantillon ont été dissous à la sixième attaque.

4.1.1.3. Cas des sols à allophane et gibbsite

La présence de gibbsite entraîne, généralement, une dissolution supplémentaire et régulière d'alumine. La courbe de dissolution de l'alumine s'infléchit alors plus lentement, moins brutalement que pour les sols sans gibbsite (fig. 3) et l'estimation de l'alumine attribuable à l'allophane est moins précise.

S'il s'agit de sols hydratés à allophane, renfermant encore peu de gibbsite, la dissolution de la silice est analogue à celle des sols hydratés sans gibbsite.

Par contre, la présence de fortes teneurs en gibbsite est l'indice de sols à allophane plus évolués, dans lesquels on observe presque toujours de petites quantités de minéraux de 14 Å et de kaolinite. La dissolution de la silice y est beaucoup plus faible, comme on peut le voir dans la figure 4 pour les échantillons « 6*b* et N ». Cette dissolution est modérée à la première extraction, puis très ralentie dans les suivantes, les courbes devenant sensiblement parallèles à celles des ferrisols ou des sols ferrallitiques. On peut donc penser, que l'allophane y est moins riche en silice, ce qui s'accorderait bien avec l'apparition de la gibbsite.

4.1.2. Cas du sol entier — tamisé à 2 mm

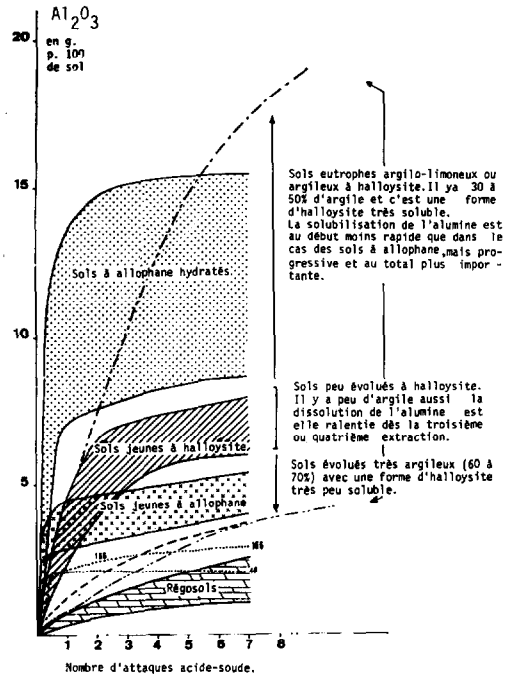
On peut penser que la présence de particules primaires cendreuses très fines, inaltérées ou en cours d'altération, et relativement solubles par rapport aux minéraux secondaires et même à l'allophane, risque d'enlever beaucoup de signification aux résultats surtout en ce qui concerne la silice solubilisée. Dans l'étude qui va suivre, on a donc choisi plus particulièrement des sols jeunes, encore riches en fines particules primaires.

4.1.2.1. Cas de l'alumine

Avec les sols fortement hydratés à allophane, les courbes de dissolution de l'alumine ont sensiblement la même allure que pour les extraits inférieurs à 2 microns, mais comme il y a moins de substances allophaniques dans le produit attaqué, les valeurs absolues sont naturellement plus faibles (fig. 6). Le départ de l'alumine est brutal à la première extraction, puis très ralenti dans les suivantes.

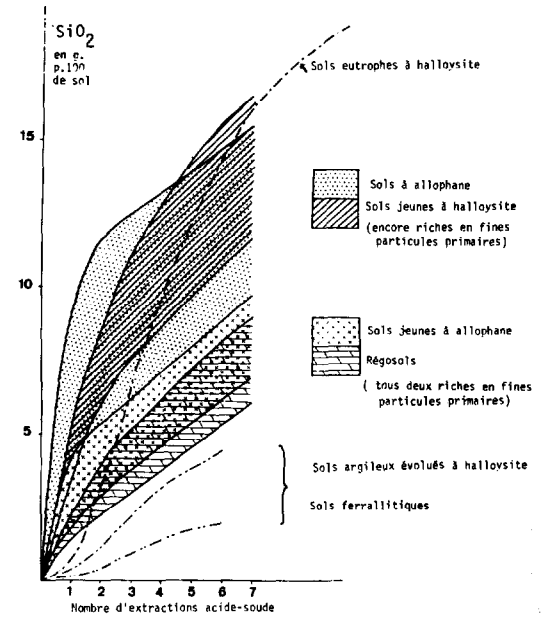
Pour les sols argileux brun-rouille à halloysite, sols eutrophes, la dissolution de l'alumine est progressive et très importante, les courbes ne s'infléchissant que lentement. L'allure générale est la même que pour la fraction argileuse.

Avec les sols à allophane ou à halloysite, plus jeunes, encore riches en fines particules primaires cendreuses, et renfermant une plus faible quantité de produits allophaniques ou d'halloysite, on retrouve, mais avec moins de netteté, les formes caractéristiques des courbes de dissolution. C'est ainsi que pour les sols jeunes à évolution allophanique des basses plaines chaudes et humides d'Equateur ou des Antilles, la



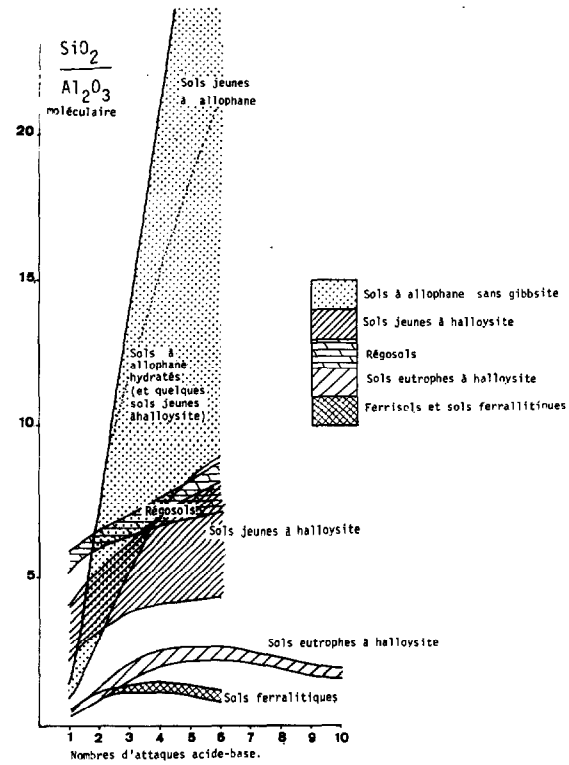
Observations: Quelques courbes de dissolution illustrent le cas de sols très jeunes de dépots de cendres récents ,proches des règosols. L'évolution allophanique se traduit par un départ brutal de l'aluminium à la première extraction(cas de 46 et I66), l'évolution vers l'halloysite par une dissolution progressivement ralentie.(I66)

Figure 6: Délimitation des principaux groupes de sols par les courbes de dissolution de l'*ALUMINE*: -cas du sol entier (inférieur à 2 millimètres)



Observations :
- Sols à allophane: La solubilisation est rapide dans les deux premières attaques puis constante dans les suivantes, la silice provenant alors des fines particules primaires.
- Sols jeunes à halloysite : La solubilisation est rapide et progressivement ralentie. Il ya dissolution à la fois d'halloysite et de particules primaires.
- Régosols d'Equateur: La solubilisation est importante et régulière. Elle illustre bien l'attaque des particules primaires.
- Sols argilisés à halloysite:
  - + Cas des sols eutrophes (sols brun-rouille): La solubilisation est assez lente au début sans doute par suite de l'attaque préférentielle de la couche octaédrique, puis s'accélère devenant très importante encore à la sixième extraction. L'halloysite est ici très soluble et il ya peu de fines particules primaires.
  - + Cas des sols ferrallitiques à halloysite: La solubilisation est assez lente à la première extraction sans doute par suite de l'attaque préférentielle de la couche octaédrique a mais demeure d faible dans les suivantes. L'halloysite est peu soluble et il n'y a pas de fines particules primaires.

Figure 7: Délimitation des principaux groupes de sols par les courbes de dissolution de la *SILICE*: -cas du sol entier (inférieur à 2 millimètres)



OBSERVATIONS : L'exemple des régosols, avec un rapport silice/alumine relativement élevé illustre bien la surcharge de silice attribuable aux fines particules primaires dans les sols encore relativement jeunes. Cela n'explique pas cependant les hauts rapports obtenus pour les sols jeunes à allophane.

Figure 8 : Evolution du rapport moléculaire SiO_2/Al_2O_3 des produits dissous séparément par chacune des extractions successives.
-Cas du sol entier (inférieur à 2 mm)

dissolution de l'alumine est importante à la première extraction, puis très ralentie ou quasi nulle dans les suivantes. Dans le cas des sols jeunes à halloysite des plaines à saison sèche marquée du Nicaragua ou d'Equateur, la solubilisation de l'alumine est plus progressive et n'est que lentement ralentie, quoique assez nettement cependant, après quelques extractions, car il y a peu d'argile à dissoudre.

Dans le cas des régosols sur cendres volcaniques des régions sèches d'altitude d'Equateur ou de sols très jeunes qui en sont proches, la dissolution de l'alumine, à la première extraction, est bien en accord avec le contenu en particules inférieures à 2 microns. A noter que la dissolution de l'alumine se poursuit faiblement, mais cependant nettement dans les extractions suivantes et souvent davantage que dans les sols hydratés à allophane, probablement par suite de la dissolution de l'halloysite présente et de minéraux primaires silico-alumineux.

Pour illustrer la sensibilité de la méthode, on a tracé sur la figure 3, les courbes de dissolution de l'alumine, correspondant à des sols très jeunes d'Equateur, proches des régosols, mais humifères. Le caractère allophanique de l'échantillon 46*b* apparaît aussitôt, tandis que c'est l'halloysite pour 165, l'échantillon 166 se plaçant en position intermédiaire.

4.1.2.2. Cas de la silice

La distinction des différents types de sols, d'après les courbes de dissolution de la silice est plus difficile. Il semble que la silice, attribuable apparemment à la solubilisation des minéraux primaires, puisse, dans certains cas, conduire à une surcharge importante. C'est ainsi que pour les sols jeunes à allophane, la dissolution de la silice est nettement plus importante, rapportée à un même poids d'alumine dissoute, quand on opère sur le sol, au lieu de la fraction inférieure à 2 microns ; elle est importante à la première extraction et peut se poursuivre assez régulièrement (fig. 7). On remarque sur la figure 7 que, proportionnellement à l'alumine solubilisée, la quantité de silice dissoute est plus abondante dans les sols jeunes à allophane que dans les sols hydratés, plus évolués, plus riches en produits amorphes. La dissolution de l'alumine étant très fortement ralentie, on atteint donc pour les produits solubilisés par chacune des dernières extractions successives, des rapports SiO_2/Al_2O_3 de plus en plus élevés, surtout pour les sols les plus jeunes qui libèrent moins d'alumine.

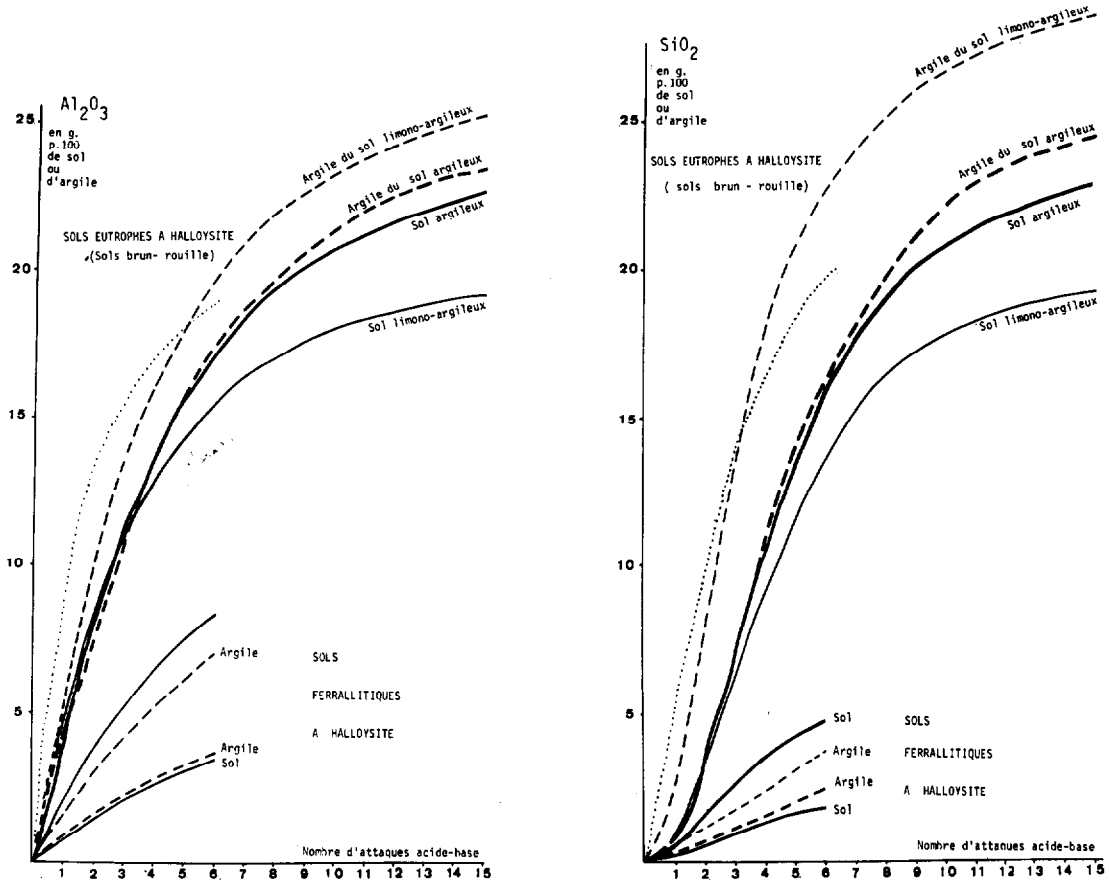
La comparaison de l'allure des courbes de dissolution de la fraction inférieure à 2 microns (fig. 4) et du sol entier (fig. 7) montre, cependant, que l'inflexion due au ralentissement de la solubilisation est plus marquée dans le cas du sol entier. Le produit aisément solubilisable, qu'il s'agisse de l'allophane, du fer amorphe, de la matière organique, et enfin des fines particules primaires, est bien moins abondant et plus rapidement dissous que dans le cas de la fraction inférieure à 2 microns. Opérer sur le sol entier, renseignerait donc assez bien sur la quantité de produit aisément solubilisable présente, celle-ci étant affectée, comme on le montrera plus loin, d'une certaine surcharge siliceuse, attribuable à l'abondance de la cendre peu altérée, surtout pour les sols jeunes, tandis qu'en partant de la fraction inférieure à 2 microns, on serait mieux renseigné sur la composition même de l'allophane.

Pour les sols brun-rouille à halloysite argileux ou argilo-limoneux, sols eutrophes relativement évolués, dans lesquels les fines particules altérables de cendres ont disparu, c'est essentiellement l'halloysite qui est dissoute, les sables et limons paraissant constitués de minéraux résistant à la dissolution. La figure 9 montre, en effet, qu'il y a peu de différences entre la silice et l'alumine solubilisées, qu'on opère sur le sol entier ou sur la fraction inférieure à 2 microns et que l'halloysite est très soluble. Il y aurait un peu plus de silice dissoute en partant de l'argile qu'en opérant sur le sol, l'écart étant d'autant plus important que le sol est moins argileux. A la différence d'autres sols riches en cendres, la dissolution de la silice est plus lente à la première attaque que dans les suivantes, sans doute par suite de l'attaque préférentielle des couches octaédriques.

Avec les sols ferrallitiques ou les ferrisols à halloysite, la dissolution de l'alumine et celle de la silice sont lentes et faibles. L'halloysite est peu soluble et il n'y a pas de particules primaires aisément solubles. La solubilisation du sol est parfois plus forte que celle de l'argile, peut-être par suite, dans ces sols très argileux, d'une meilleure division du matériau en agrégats facilitant l'attaque (fig. 9) ou de l'absence des prétraitements nécessaires à l'obtention de l'argile.

Pour les régosols sur cendres fines des régions sèches d'Equateur, on observe la dissolution d'importantes quantités de silice et assez régulièrement. Une bonne partie de cette silice ne peut provenir que des fines particules primaires. La solubilisation de l'alumine étant faible, le rapport SiO_2/Al_2O_3 des produits dissous séparément par les dernières extractions successives, atteint alors des valeurs élevées, mais pas autant, cependant, que pour les sols jeunes à allophane. Nous reviendrons plus loin sur ce point.

En résumé : On trouve avec les sols relativement



Observations : L'halloysite est plus soluble dans les sols limono argileux que dans les sols plus argileux ,donc plus évolués et surtout que dans les sols ferrallitiques.
Dans le cas des sols argileux ,il ya peu d'écart que l'on opère sur le sol ou l'argile inférieure à 2 microns. La différence s'accentue , naturellement d'autant plus que le sol renferme moins d'argile ,aussi bien pour l'alumine que pour la silice, ce qui confirme l'absence de particules primaires aisément solubilisables.

Figure 9 :SOLUBILISATION DE L'ALUMINE ET DE LA SILICE PAR L'ATTAQUE ,SOIT DU SOL ENTIER, SOIT DE LA FRACTION INFERIEURE A 2 MICRONS DANS LE CAS DES SOLS BRUN-ROUILLE A HALLOYSITE(Sols eutrophes) ET DES SOLS FERRALLITIQUES A HALLOYSITE.

évolués et argileux à halloysite, des résultats très similaires, qu'on opère sur le sol ou l'argile. Avec les sols riches en fines particules primaires cendreuses, il y aurait surcharge de silice en provenance de ces particules, ce qui rend plus difficile l'estimation de la composition de la substance allophanique.

4.1.3. Attaque des sables ou de verres synthétiques finement broyés

Pour mieux connaître l'importance et la nature des produits dissous, en provenance des particules primaires, on a procédé à l'attaque de sables fins extraits

de divers types de sols, de cendres fines inaltérées, récemment rejetées par les volcans, et de verres de synthèse de compositions variées.

Les verres de synthèse, aimablement fournis par J. TRICHET ont été passés au broyeur à billes d'acier Dangoumeau et les particules de dimensions comprises entre 2-50 microns, d'une part, et 50-200 microns, d'autre part, séparées par sédimentation classique ou tamisage. On doit faire remarquer que le broyage de ces échantillons entraîne l'apparition d'impuretés ferrugineuses, en provenance du broyeur, que l'on retrouve en quantités importantes dans les premières extractions. Ces échantillons ne renferment, en effet, pas de fer.

Les courbes cumulatives des produits de la dissolution (fig. 10) pour les fractions 50 à 200 microns, montrent un classement assez voisin des sables provenant des sols, des cendres brutes ou des verres d'andésine. La quantité de silice ne diffère pas sensiblement suivant l'origine des sables attaqués. Ces origines sont variées. Certains sables proviennent de sols à allophane déjà évolués avec présence de gibbsite et dans lesquels ne doivent subsister que les minéraux primaires les plus résistants à l'altération. D'autres sables sont extraits de sols à allophane, relativement jeunes, dérivés de cendres andésitiques. Il y a enfin des cendres basaltiques inaltérées, récemment rejetées par les volcans Cerro Negro (Nicaragua), Arenal (Costa-Rica). Les rapports SiO_2/Al_2O_3 des produits dissous par chaque attaque successive, sont semblables pour les sables et les verres d'andésine ou d'oligoclase (3 à 5), mais trés supérieurs pour les verres d'albite (voisin de 10) et surtout d'obsidienne (supérieur à 20).

Si, au lieu d'opérer avec les sables sur la fraction 50-200 microns, on opère sur la fraction 20-50 microns, la dissolution est un peu plus importante, en général, mais pas de façon très significative. Opérer sur les limons plus fins, 2-20 microns, n'aurait guère de sens avec les sols, car les résultats pourraient être attribués aussi bien à la finesse des particules de limon qu'à un mélange difficilement séparable de fractions argileuses et limoneuses. Par contre, avec les verres de synthèse finement broyés, la fraction très fine (2 à 50 microns) ne peut, assurément, renfermer que des particules primaires finement divisées. On constate, en effectuant l'attaque sur ces fractions limons, que la dissolution de la silice pour les quatre verres étudiés est beaucoup plus importante que lorsqu'on opère sur la fraction plus grosse : de 50 à 200 microns. La dissolution de l'alumine est également beaucoup plus importante pour les verres d'obsidienne, d'andésine et d'oligoclase et inchangée pour le verre d'albite. La valeur du rapport SiO_2/Al_2O_3 des produits dissous à chaque extraction demeure sensiblement constante pour les deux fractions avec les verres d'andésine et d'oligoclase et voisin de celui des sables, mais considérablement plus élevée pour le verre d'albite.

Dans l'échantillon Neufchateau (Guadeloupe), sol à allophane riche en gibbsite, la dissolution de l'alumine, comme il fallait s'y attendre, est plus importante que pour les autres sables, mais la courbe de dissolution de la silice est quasi identique (fig. 10) (tableau 3). Il y a peu de différences entre les sables de 50 à 200 microns et les limons grossiers de 20 à 50 microns.

L'examen de ces résultats tend à montrer que la surcharge attribuable aux sables et limons grossiers (20-50 microns), lors des attaques successives des sols à allophane, est certaine, mais ne peut expliquer les très hautes valeurs observées pour les rapports $SiO_2/$

TABLEAU 3:

COMPARAISON DE LA DISSOLUTION DE LA SILICE ET DE L'ALUMINE PAR ATTAQUE ACIDE/BASE DE MINERAUX PRIMAIRES DE DIMENSIONS VARIABLES VARIATIONS DU RAPPORT MOLECULAIRE SiO_2/Al_2O_3 DES PRODUITS SOLUBILISES

1)- LES VERRES SYNTHETIQUES (trois extractions acide/base)-

	fractions 20-50 microns			fractions 50-200 microns		
	SiO_2	Al_2O_3	$\frac{SiO_2}{Al_2O_3}$	SiO_2	Al_2O_3	$\frac{SiO_2}{Al_2O_3}$
ANDESINE	21	14.0	4	4.5	1.8	4
OLIGOCLASE	15	7.0	4	6.2	2.5	4
OBSIDIENNE	15	5.0	5 à 8	3.6	0.2	30 à 40
ALBITE	17	0.6	50	3.9	0.6	10 à 20

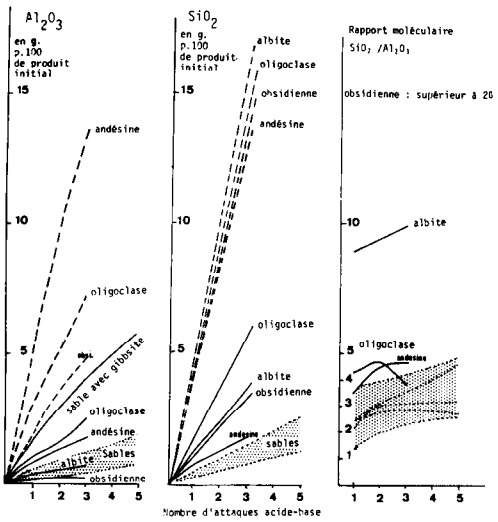
2)- LES SABLES - cendres très récemment expulsées des volcans - (six extractions acide/base) -

	fractions 20-50 microns			fractions 50-200 microns		
	SiO_2	Al_2O_3	$\frac{SiO_2}{Al_2O_3}$	SiO_2	Al_2O_3	$\frac{SiO_2}{Al_2O_3}$
VOLCAN ARENAL	4.2	2.9	2 à 3	3.4	2.2	2 à 3
CERRO NEGRO	4.2	1.4	3	2.2	0.7	3

3)- LES SABLES EXTRAITS DE SOLS A ALLOPHANE HYDRATE (six extractions acide/base)-

	fractions 20-50 microns			fractions 50-200 microns		
	SiO_2	Al_2O_3	$\frac{SiO_2}{Al_2O_3}$	SiO_2	Al_2O_3	$\frac{SiO_2}{Al_2O_3}$
a) sans gibbsite -						
MATOUBA	4.8	1.2	7.0	2.6	1.5	3.0
b) peu évolué sur matériaux grossiers -						
MR 144 a	1.6	1.3	2.5	1.9	0.8	4.0
c) avec gibbsite -						
NEUFCHATEAU	3.0	7.0	0.7	2.6	6.7	0.7

Al_2O_3 que l'on constate parfois lors des dernières extractions. Par contre, les très fortes dissolutions de silice observées sur les fractions limons (2 à 50 microns) des verres synthétiques, illustrent bien l'importance des produits primaires très finement divisés de cette fraction et a fortiori, de ceux contenus dans la fraction inférieure à 2 microns (cristobalite, feldspaths, etc.) dont les rayons X ou la microscopie électronique montre la présence.



10a:Dissolution de l'alumine.

10b :Dissolution de la silice.

Rapport moléculaire SiO_2/Al_2O_3 des produits dissous séparément par chacune des extractions successives.

En tiretés : fractions 2 à 50 microns
En traits pleins : fractions de 50 à 200 microns
En pointillés :Sables ; fractions 20-50 et 50-200 microns

Les sables sont extraits de sols à allophane des Antilles, relativement jeunes, dérivés de cendres volcaniques ou correspondent à des cendres très récentes, basaltiques, émises par les volcans Arénal et Cerro-Negro (Amérique centrale)

FIGURE 10 : Courbes cumulatives des produits solubilisés par l'attaque des sables, ou des verres de synthèse broyés de composition correspondant à andésine, oligoclase obsidienne, albite.

4.2. La dissolution du fer

Les courbes de dissolution du fer par les attaques acide/base successives, soit pour certains échantillons sur la fraction inférieure à 2 microns, soit pour d'autres sur le sol entier tamisé à 2 mm, sont représentées dans les figures 11 et 12.

Qu'il s'agisse d'argile ou du sol entier, on remarque l'opposition entre les sols à allophane et à halloysite, pour lesquels la dissolution du fer est brutale dès la première extraction, puis fortement ralentie dans les suivantes, les courbes devenant sensiblement parallèles à l'axe des abscisses et les sols à goethite (ferrisols ou sols ferrallitiques) qui présentent une dissolution progressive du fer. Les échantillons en provenance du Costa Rica et du Nicaragua, où les sols dérivent de cendres basaltiques riches en minéraux ferro-magnésiens, sont nettement plus riches en fer solubilisé que ceux des Antilles et d'Equateur, dérivés de cendres andésitiques ou dacitiques.

Même en isolant les sols dérivés de cendres basaltiques, un classement par type de sols, parmi ceux qui sont issus de cendres andésitiques, demeure assez confus. Quelques échantillons présentent, en effet, des variations des teneurs en fer dissous qui dépendent certainement davantage du matériau parental que du type ou du degré d'évolution des sols. Un échantillon de Guadeloupe vient même s'intégrer dans l'ensemble des courbes des sols du Costa Rica et du Nicaragua. Dans la fraction inférieure à 2 microns, tout au plus, peut-on noter une certaine tendance des sols jeunes à allophane à renfermer moins de fer que les sols plus hydratés, les sols à halloysite se plaçant en position intermédiaire.

En partant du sol entier, les régosols et les sols jeunes à allophane des Antilles et d'Equateur, libèrent relativement moins de fer que les sols plus hydratés à allophane. Par contre les sols jeunes à halloysite en cèdent davantage que les sols à allophane et plus progressivement. La figure 12 montre aussi qu'avec les sols brun-rouille ou eutrophes à halloysite ou les sols ferrallitiques, la solubilisation du fer peut être plus importante si on part du sol plutôt que de l'argile. Peut-être s'agit-il de certains revêtements de fer sur des particules de limons et de sables qui n'auraient pas été détachés et y seraient restés adhérents lors de la mise en suspension. Il peut s'agir aussi d'une meilleure division du matériau facilitant l'attaque.

Les résultats sont donc fortement influencés par l'origine des sols, la nature du matériau mère, non seulement pour les teneurs en valeur absolue des substances solubilisées, mais aussi dans une certaine mesure, pour la progression de la dissolution, donc l'allure des courbes. Il paraît difficile, comme nous l'avons fait pour l'alumine, de dissocier sols à allophane fortement hydratés, sols jeunes à allophane et sols à halloysite, l'ensemble de toutes les courbes de dissolution étant très voisin d'allure et se regroupant par origine géographique sur les graphiques de la figure 11. Tout au plus, peut-on signaler une dissolution plus lente, plus progressive du fer dans les sols à allophane riches en gibbsite.

Ce qui caractérise tous ces sols (à allophane ou halloysite) c'est que le fer n'est pas cristallisé et que la

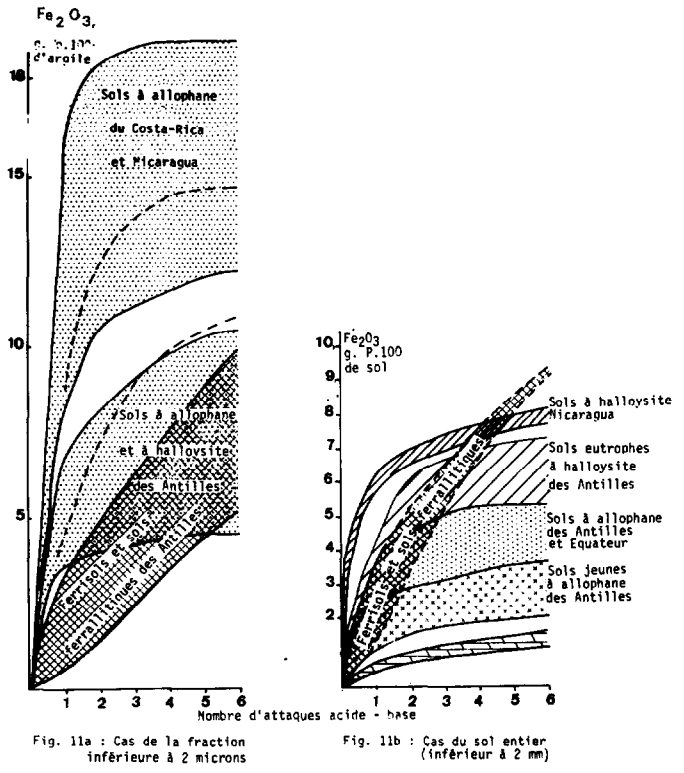
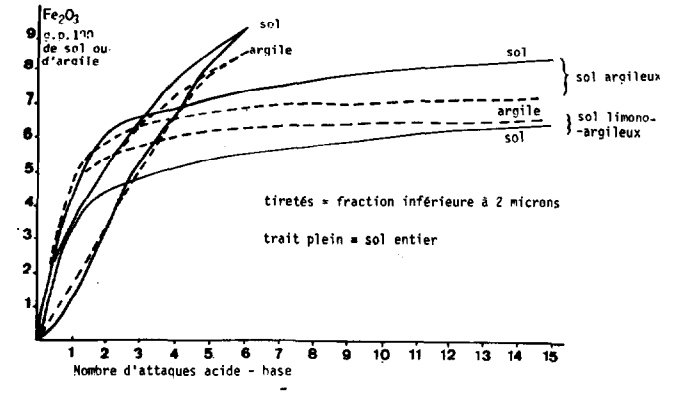


Fig. 11a : Cas de la fraction inférieure à 2 microns

Fig. 11b : Cas du sol entier (inférieur à 2 mm)

Figure 11 : Classement des sols par les courbes de dissolution du fer à partir, soit de la fraction inférieure à 2 microns, soit du sol entier.



OBSERVATIONS : Dans le cas des sols argileux on extrait un peu plus de fer en partant du sol. Probablement s'agit il de revêtements ferrugineux sur les sables et les limons.

Figure 12 : Comparaison de la dissolution du fer, soit à partir su sol, soit à partir de l'argile, dans les sols eutrophes à halloysite (sols brun-rouille)

disparition de quantités importantes n'est pas mise en évidence par l'examen des résidus de dissolution aux rayons X, à la différence des ferrisols ou des sols ferrallitiques pour lesquels la dissolution du fer est très bien mise en lumière par la disparition progressive des raies de la goethite aux rayons X. La quasi totalité de ce fer dissous doit donc s'être trouvée sous une forme amorphe, soit indépendante des produits amorphes silico-alumineux de l'allophane, soit en combinaison avec ceux-ci. Il n'est pas, en effet, possible d'imaginer que les faibles quantités de minéraux argileux à 14 Å, qui sont parfois observés, puissent renfermer tout le fer extrait, en des sites internes de leur réseau. Seule, une faible proportion du fer pourrait exister sous cette forme (nontronite, etc.), mais pas 10 à 18 % de Fe_2O_3.

Le parallélisme entre les types de sols et la dissolution de la silice et de l'alumine et l'absence, au contraire, de relations similaires dans le cas de la solubilisation du fer, puisque les sols se regroupent selon la nature des minéraux originels, tendraient à montrer qu'il n'y a pas de complexe défini du fer au sein de l'allophane silico-alumineux et que le fer amorphe ne lui est pas lié de façon stoéchiométrique. Cela ne signifie nullement d'ailleurs une absence totale de liens entre le fer et l'allophane. Il est possible que le fer puisse être adsorbé sur certains sites de l'allophane et modifie ainsi le taux de solubilité de ces sites, ou les propriétés particulières que nous attribuons à l'allophane, telles que la capacité d'échange de cations, la rétention en eau, etc. Mais il accompagnerait les transformations de l'allophane de manière relativement indépendante, ou fortuite, sans avoir, en quelque sorte, une importance essentielle.

Bien qu'il paraisse encore prématuré de vouloir tirer des conclusions précises, ces observations se relient assez bien à la lenteur, souvent constatée dans les sols à allophane et à halloysite, des formes du fer à évoluer vers des produits cristallins. Le fer reste fréquemment indécelable aux rayons X, alors que la gibbsite ou des minéraux argileux divers, apparaissent déjà en quantité notable. Ce n'est que dans les ferrisols et les sols ferrallitiques que la gœthite fait son apparition, tandis que dans ce vaste intervalle de sols qui va de la cendre à peine altérée du régosol au ferrisol, l'alumine et la silice peuvent appartenir ensemble ou séparément, à des combinaisons variées, plus ou moins bien définies, dont l'association avec le fer, demeure mal définie. On verra, cependant, dans la deuxième partie de cette étude, combien l'élimination du fer par la technique Mehra-Jackson peut modifier la capacité d'échange de cations, mais s'agit-il là, uniquement de la conséquence de l'enlèvement du fer, et dans des matériaux aussi solubles, d'autres substances ne sont-elles pas aussi simultanément éliminées ?

5. COMPARAISON DES SUBSTANCES DISSOUTES APRÈS UNE, DEUX OU TROIS ATTAQUES ACIDE-BASE ET UNE SEULE ATTAQUE ACIDE

5.1. Introduction

La dissolution des fractions inférieures à 2 microns de certains sols à allophane est extrêmement importante, puisque le résidu final, après six attaques acide-base, ne représente parfois qu'à peine 10 % du produit initial. La solubilisation est très rapide dès la première extraction et entraîne un produit de bas rapport SiO_2/Al_2O_3, alors que dans les extractions suivantes, ce rapport peut s'élever à 10 ou 20 (Tabl. 4). La composition finale de la substance dissoute après plusieurs extractions correspond donc à un mélange en proportion variable et changeante, au fur et à mesure des attaques, de produits qui semblent très différents. Si les trois éléments : silicium, fer, aluminium, sont dissous en quantité importante à la première extraction, puis faible dans les suivantes, la composition est peu modifiée, mais si les choses demeurant sans changement pour le fer et l'aluminium, la silice est dissoute en quantité modérée à la première extraction et en quantité sensiblement équivalente dans les extractions suivantes, la composition finale peut être notablement modifiée, sans qu'il soit parfois aisé de la corriger par le calcul.

Pour essayer de mieux percevoir les liaisons entre l'aluminium et la silice, on a essayé de dissocier l'action de l'acide de celle de la soude. Ces deux réactifs employés successivement agissent-ils sur la même substance silico-alumineuse, ou chacun séparément sur deux substances différentes. De nombreux auteurs, dans la littérature scientifique, n'utilisent que la soude 0,5 N. D'autres n'emploient que l'attaque aux acides. Il était donc intéressant de connaître les effets de ces choix.

5.2. Les sols à allophane sans gibbsite

Le tableau 4 montre que la reprise à la soude, après attaque acide, entraîne un accroissement important de l'ordre de 10 à 25 % de l'alumine et de la silice

solubilisées et en quantités similaires, puisque à l'exception d'un seul échantillon, les rapports SiO_2/Al_2O_3 demeurent identiques à deux des produits dissous par l'acide seul. Après la deuxième extraction acide-base, la dissolution de l'alumine ne progresse que lentement, mais le rapport SiO_2/Al_2O_3 s'élève très fortement, passant de 0,2-0,4 à des valeurs parfois dix fois supérieures, indiquant ainsi une modification du produit solubilisé.

Par contre, il n'y a aucune modification du fer dissous après reprise à la soude, bien qu'il y ait, cependant, une trés légère mais nette poursuite de la dissolution dans les attaques acide-base suivantes. L'accroissement de la silice et de l'alumine dissoutes par la reprise à la soude et l'absence de dissolution supplémentaire du fer, entraînent donc des rapports $SiO_2 + Al_2O_3/Fe_2O_3$ fort différents. La soude dissout activement la matière organique. L'existence de complexe du fer avec la matière organique ou dans des produits alumino-silico-ferriques, n'est donc pas confirmée, ni infirmée d'ailleurs, car une destruction par la soude est possible avec reprécipitation du fer qui n'apparaîtra alors que dans l'extrait acide suivant.

Pour avoir la silice et l'alumine correspondant aux substances allophaniques, ou amorphes, celles-ci étant définies comme aisément solubilisables, il faudrait donc s'arrêter entre la première et la deuxième extraction. Les résultats cumulés de la première et de la deuxième attaques acide-base, correspondent très exactement, dans le cas de l'alumine, à ceux que donne l'intersection de la prolongation de la partie de courbe devenue sensiblement linéaire avec l'axe des coordonnées. Pour la silice, le tracé de cette voie d'intersection n'est cependant pas toujours possible et souvent entâché d'une très large approximation.

Dans le cas des sols à allophane, deux extractions acide-base, semblent donc suffisantes. Poursuivre au-delà de deux extractions, entraîne la dissolution excédentaire de silice, apparemment en provenance de constituants étrangers à l'allophane.

5.3. Les sols à allophanes avec gibbsite

La présence de gibbsite prolonge la solubilisation de l'alumine au cours des attaques acide-base successives. L'infléchissement progressif de la courbe cumulée de dissolution, rend plus difficile le tracé de la droite d'intersection avec l'axe des ordonnées. Le rapport SiO_2/Al_2O_3 s'élève plus lentement, sans montrer la discontinuité précédemment rencontrée.

La dissolution du fer est plus progressive que pour les sols à allophane sans gibbsite, entre l'attaque acide seule, puis les différentes attaques successives acide-base. Une partie du fer serait donc mieux retenue, mais la surcharge en alumine due à la gibbsite, empêche d'établir un rapport $SiO_2 + Al_2O_3/Fe_2O_3$.

La gibbsite est l'indice de sols plus évolués, dans lesquels, d'une part les minéraux primaires résiduels, surtout les plus fins et les plus aisément altérables, ont déjà disparu, d'autre part des minéraux argileux, tels que la kaolinite, les minéraux à 14 Å, sont apparus en quantités décelables. La silice, le fer et l'alumine peuvent donc appartenir à des produits de néoformation déjà organisés et plus résistants à la dissolution.

Par extrapolation avec les sols à allophane sans gibbsite, on peut donc prendre beaucoup d'approximation pour valeurs des produits allophaniques ou amorphes, les résultats étant intermédiaires entre la première et la seconde extraction acide-base.

5.4. Sols eutrophes à halloysite - Ferrisols et sols ferrallitiques

L'attaque à l'acide seul n'a été effectuée qu'à titre de comparaison et sur certains de ces sols. On ne pouvait, en effet, s'attendre à des résultats susceptibles de développement autre que sur le plan méthodologie, avec des sols où il est nécessaire parfois d'aller jusqu'à 15 attaques. La dissolution de la silice semble ainsi, par attaque acide seule ou reprise à la soude, modifiée par l'importance d'autres produits dissous. Ainsi, avec l'halloysite très soluble N 93 c, il y a peu de silice dissoute par l'acide seul, mais beaucoup plus après reprise à la soude, tandis qu'avec l'halloysite blanche CR 9, les quantités sont similaires. Dans le premier cas, l'acide seul dissout 15 % de Fe_2O_3 et pratiquement rien avec l'halloysite blanche qui n'en renferme presque pas. La quantité de silice dissoute pourrait donc dépendre, dans une certaine mesure, de l'abondance des autres produits solubilisés, ce qui montre l'erreur importante qui résulterait d'une seule attaque et l'intérêt de les répéter successivement.

TABLEAU 4

TABLEAU 4: POURCENTAGES DES PRODUITS DISSOUS EXPRIMES EN OXYDES P.100g DE PRODUIT INITIAL SECHE A L'AIR ET RAPPORT MOLECULAIRE SILICE / ALUMINE DE CES PRODUITS DE DISSOLUTION

Fraction < 2 µ

NOMBRE DE TRAITEMENTS / TYPES DE SOLS	N°Ech.	Fe_2O_3 cumulé HCl	Fe_2O_3 cumulé 1 HCl + NaOH	Fe_2O_3 cumulé 2 HCl + NaOH	Fe_2O_3 cumulé 6 HCl + NaOH	Al_2O_3 cumulé HCl	Al_2O_3 cumulé 1 HCl + NaOH	Al_2O_3 cumulé 2 HCl + NaOH	Al_2O_3 cumulé 6 HCl + NaOH	SiO_2 cumulé HCl	SiO_2 cumulé 1 HCl + NaOH	SiO_2 cumulé 2 HCl + NaOH	SiO_2 cumulé 6 HCl + NaOH	Rapport moléculaire SiO_2 / Al_2O_3 des produits dissous séparément par attaque: 1 HCl	1ère HCl+NaOH	2ème HCl+NaOH	6ème HCl+NaOH	6 cumulées HCl+NaOH	1 eau régale
sols à allophane fortement hydratés sans gibbsite	CR 8 c	8.50	8.60	10.70	11.70	18.40	22.40	25.00	26.20	3.32	4.36	7.56	14.18	0.31	0.33	1.90	17.00	0.92	1.32
	CR 10	8.52	8.12	10.48	12.18	17.28	21.60	24.40	26.02	3.56	3.87	6.30	13.36	0.35	0.30	1.50	9.00	0.87	1.20
	SM 26 d	5.76	5.76	6.30	6.90	14.76	20.40	22.60	24.95	1.80	2.25	5.28	11.73	0.21	0.19	2.30	5.00	0.94	
	M 188 b	8.76	8.68	12.60	14.60	13.68	16.08	20.68	22.59	1.92	2.11	2.46	5.56	0.24	0.22	0.70	8.00	0.42	1.70
	SM 25 e	4.38	4.40	5.27	5.93	13.20	16.92	19.30	20.64	1.88	2.33	4.45	9.73	0.24	0.23	1.50	9.00	0.80	2.02
	MR 144 b	3.96	4.00	4.35	4.85	18.36	23.16	24.10	24.73	3.92	4.56	7.77	14.68	0.36	0.34	5.70	25.00	1.01	1.80
	MATOUBA	6.96	6.85	8.06	8.73	12.96	15.84	17.88	19.14	1.88	3.51	6.25	10.69	0.25	0.38	2.30	10.00		
	SM 53	4.80	4.72	5.72	7.24	15.48	21.60	24.09	26.12	2.24	2.53	4.20	10.49	0.25	0.20	1.14	7.00	0.70	1.60
sols jeunes à allophane	MR 145 a		5.60	6.50	7.50		10.20	11.23	12.48		2.29	3.10	8.81		0.38	1.34	20.00	1.20	2.80
	b		5.84	6.00	7.38		12.36	12.96	14.33		3.83	5.15	11.80		0.53	3.80	20.00	1.40	2.10
sols à allophane fortement hydratés avec gibbsite	SM 51 b	4.68	4.76	7.70	10.55	13.56	16.92	21.32	25.86	2.48	3.43	5.86	12.24	0.31	0.34	0.94	3.00	0.81	1.30
	CR 6 b	8.88	8.80	11.32	17.00	12.00	18.40	21.76	27.84	1.72	1.68	2.10	3.67	0.24	0.15	0.21	0.95	0.22	0.90
	NEUCHAT.	2.88	2.92	4.60	8.37	8.52	9.72	13.72	20.51	1.44	2.03	3.07	5.50	0.29	0.36	0.44	1.00	0.46	
sols de transition allophane-halloysite	SM 52	2.92	3.24	5.28	8.26	7.00	10.44	14.20	20.43	0.64	1.33	3.30	6.93	0.15	0.22	0.64	1.70	0.60	1.36
sol jeune à halloysite	N 93	15.10	15.40	18.56	19.06	8.76	8.72	13.56	18.79	0.60	4.30	6.97	15.98	0.10	0.84	0.94	4.00	1.44	2.40
niveau de profondeur d'halloysite blanche	CR 9	0.36	0.37	0.50	0.90	4.80	5.60	9.60	20.35	1.16	1.13	2.30	10.27	0.41	0.34	0.49	2.20	0.90	
sol eutrophe à halloysite (Costa-Rica)	CR 13 c	8.28	8.20	11.32	12.44	4.32	4.44	8.16	12.52	0.12	0.80	2.03	6.04	0.05	0.31	0.56	2.00	0.82	
sols eutrophes à halloysite (brun-rouille-Antilles)	TE 5 b		3.76	4.80	7.37		3.48	6.08	12.21		0.76	3.00	7.15		0.37	0.84	1.80		
	SM 11 b		4.72	5.94	6.90		4.28	7.56	17.40		0.97	3.50	16.09		0.37	1.30	2.40		
	SM 13 b		4.48	5.35	6.20		5.20	10.20	19.18		2.65	8.06	22.60		0.85	0.83	2.00		
ferrisols et sols ferralitiques	CR 14 b	4.08	4.16	7.12	10.89	1.68	1.72	3.36	6.70	0.08	0.40	0.77	2.27	0.08	0.40	0.38	0.90		
	L 201		1.24	2.73	7.58		1.24	2.00	4.68		0.29	0.52	1.71		0.40	0.51	0.80		
	L 204		3.56	4.65	8.70		0.76	1.13	2.67		0.23	0.50	1.12		0.51	0.78	0.80		
	L 415 b		1.52	3.32	10.00		0.72	1.36	3.28		0.21	0.40	1.13		0.49	0.50	0.70		
Kaolinite blanche	K.G.		0.07	0.07	0.07		0.07	0.11	0.19		0.08	0.16	0.39	sans signification					

TABLEAU: 5

POURCENTAGE EXPRIME EN OXYDES DE SUBSTANCES DISSOUTES POUR UNE, DEUX OU SIX EXTRACTIONS ACIDE/BASE EN PRENANT POUR BASE 100 LES PRODUITS DISSOUS PAR UNE SEULE ATTAQUE HCl

Fraction < 2 µ

TYPES DE SOLS	N°Ech.	Fe_2O_3 HCl	Fe_2O_3 1 HCl + NaOH	Fe_2O_3 2 HCl + NaOH	Fe_2O_3 6 HCl + NaOH	Al_2O_3 HCl	Al_2O_3 1 HCl + NaOH	Al_2O_3 2 HCl + NaOH	Al_2O_3 6 HCl + NaOH	SiO_2 HCl	SiO_2 1 HCl + NaOH	SiO_2 2 HCl + NaOH	SiO_2 6 HCl + NaOH
sols à allophane fortement hydratés sans gibbsite	CR 8 c	100	101	126	137	100	122	138	143	100	132	229	427
	CR 10	100	95	123	143	100	126	141	150	100	109	177	375
	SM 26 d	100	100	109	120	100	138	153	169	100	125	293	651
	M 188 b	100	99	144	167	100	117	151	165	100	110	129	290
	SM 25 e	100	100	120	135	100	128	146	156	100	124	237	517
	MR 144 b	100	101	110	122	100	126	131	135	100	117	198	374
	MATOUBA	100	99	116	125	100	122	138	148	100	187	333	569
	SM 53	100	98	119	151	100	139	156	169	100	113	187	468
sols à allophane fortement hydratés avec gibbsite	SM 51 b	100	102	164	225	100	125	157	191	100	138	236	493
	NEUCHAT.	100	102	158	291	100	114	161	240	100	141	214	382
	CR 6 b	100	99	127	191	100	153	181	233	100	98	121	213
sols de transition allophane-halloysite	SM 52 b	100	110	181	283	100	149	202	291	100	207	358	1082
sol jeune à halloysite	N 93	100	102	123	126	100	99	136	214	100	716	1170	2660
niveau de profondeur d'halloysite blanche	CR 9	100	102	112	251	100	117	201	423	100	98	198	893
sol eutrophe à halloysite	CR 13 c	100	99	134	150	100	103	189	289	100	666	1690	5033
ferrisol à halloysite	CR 14 b	100	102	174	266	100	102	201	399	100	500	9620	28370

6. QUELQUES REMARQUES SUR LA TECHNIQUE DE DISSOLUTION

6.1. Bilan des produits solubilisés et résiduels

Tous les résultats concernant les substances dissoutes ont été exprimés en oxydes p. 100 du matériel initial attaqué, séché à l'air à température ordinaire.

Le résidu, après la dernière attaque, a été lavé, séché et pesé. La valeur ainsi obtenue est entachée d'une certaine imprécision, car on part d'un très faible poids de matériel, 500 mg ou 1 g, dont une large partie est éliminée par la dissolution au cours des décantations successives. On ne peut, de plus, éviter quelques légères pertes de substances solides par entraînement.

Pour évaluer l'eau liée au fer, à la silice et à l'alumine dans le matériel allophanique ou amorphe, SEGALEN proposait de prendre l'humidité à 150° à l'étuve, température qui correspond au grand crochet de l'allophane à l'analyse thermique différentielle. En fait, le départ d'eau n'est pas très élevé entre 105° et 150° (tab. 7) et la thermo-balance montre qu'il se poursuit jusqu'à de beaucoup plus hautes températures. Le tableau 6 montre qu'en additionnant les oxydes, la perte au feu, qui intègre l'humidité, et le résidu, on arrive à des totaux sensiblement voisins de 100, avec l'imprécision qui entoure la mesure du résidu, qu'il s'agisse de l'attaque acide seule, d'une attaque acide-base ou des six attaques acide-base. Le poids du résidu n'a pas été déterminé à la deuxième attaque, mais par extrapolation, on peut raisonnablement prendre aussi la perte au feu pour valeur de l'eau liée aux oxydes dissous. Le calcul donne alors 72 % pour les produits allophaniques, avec un rapport SiO_2/Al_2O_3 de 0,3 à 0,5 pour les trois échantillons étudiés.

Avec les sols à allophane riches en gibbsite et les sols à halloysite, et en se limitant à six extractions acide-base, le résidu est important et renferme certainement une notable quantité d'eau de constitution, tant pour l'halloysite que la gibbsite, ou des minéraux à 14 Å, eau qui est déjà comptabilisée dans la perte au feu. Il en résulte un excédent de poids de 8 à 10 %. Remarquons, cependant, qu'avec le sol à halloysite très soluble (93 c), qui se dissout à 85 % à la sixième attaque, le bilan est très satisfaisant (Tab. 6). Par contre, si on s'était arrêté à une attaque acide-base, avec un résidu de 49 au lieu de 15, le total aurait été surchargé de 8 %, par suite de la comptabilisation deux fois de l'eau de l'halloysite non encore dissoute.

Une approche plus précise serait réalisable, si au lieu de partir d'un matériau séché à l'air, on le séchait à l'étuve à 105°. Or, ce séchage provoque des transformations importantes de l'allophane qui devient très dur et de l'halloysite dont la raie à 10 Å passe à 7,3 Å. Il est possible que le séchage ait aussi une action sur les formes amorphes du fer. Dans la crainte que ces transformations puissent modifier la vitesse de l'attaque, on a donc préféré opérer sur le sol simplement séché à l'air à température ordinaire.

6.2. Modifications des substances dissoutes suivant l'intensité de l'attaque

La technique de dissolution utilisée a été mise au point par SEGALEN pour l'étude de faibles quantités de substances amorphes en mélange avec la forte proportion de substances résistant à l'attaque que sont les constituants principaux des sols fersiallitiques ou ferrallitiques. Or, dans le cas des sols eutrophes à halloysite ou des sols à allophane fortement hydratés, on est souvent en présence, au contraire, d'une très forte quantité de produit solubilisable qu'accompagne une petite quantité de produit résistant à l'attaque. Une adaptation de la méthode à ces conditions particulières, est sans doute nécessaire. Dans le but d'accroître aussi la précision de la mesure du résidu après attaque, il est préférable, puisque celui-ci ne représente parfois qu'un faible pourcentage : 10 à 20 % du matériau initial, de partir d'une quantité pas trop faible de sol et 500 mg paraît un minimum. La solution consistant à accroître simultanément la quantité de réactif et de sol, n'a pu être retenue, faute de pouvoir disposer d'une centrifugeuse ayant des pots de volume suffisant.

En opérant sur 1 g ou 1,5 g de fraction inférieure à 2 microns, les résultats obtenus diffèrent très peu entre eux, au moins pour la première attaque. Par contre, pour certains sols, partir, soit de 0,5 g, soit de 1,5 g de substance, peut entraîner de grandes variations dans la composition et la quantité de substances dissoutes. La dissolution du fer n'est généralement pas affectée. Celle de l'alumine est peu ou pas modifiée dans le cas des sols à allophane, ou à halloysite très soluble, mais elle est notablement accrue avec les sols eutrophes ou brun-rouille à halloysite. Par contre, la silice est dans tous les cas dissoute en quantité plus importante.

Cet accroissement de la dissolution de la silice est relativement modéré dans le cas des sols à halloysite, quoiqu'il soit nettement plus important que celui de

TABLEAU: 6 BILAN SUBSTANCES DISSOUTES ET RESIDUELLES

après six attaques acide-base

	SOLS A ALLOPHANE HYDRATES				SOL A HALLOYSITE très soluble	SOLS A ALLOPHANE HYDRATES			SOLS A HALLOYSITE	
								avec gibbsite	argileux	transition allophane halloysite
	faible résidu après les 6 attaques					important résidu après les 6 attaques				
échantillons	51 b	53	144 b	26 d	93 c	25 e	188 d	N	11 b	52 b
oxydes dissous Fe_2O_3	10.6	7.2	4.9	6.9	19.1	6.0	14.6	8.4	6.3	8.3
oxydes dissous Al_2O_3	25.9	26.1	24.7	25.0	18.8	20.6	22.6	20.5	14.5	20.4
oxydes dissous SiO_2	12.2	10.5	14.7	11.7	16.0	9.7	5.6	5.5	8.9	7.0
résidu	17.0	20.0	21.0	21.0	15.0	6.0	27.0	45.0	53.0	42.0
perte au feu	36.5	38.4	36.1	36.6	31.5	34.1	35.5	28.5	25.7	32.6
T O T A L	102.2	102.2	101.4	101.2	100.4	106.4	105.3	107.9	108.4	110.3

Résultats exprimés en g p.100 du produit avant attaque (fraction inférieure à 2 microns)

TABLEAU: 7

EAU CORRESPONDANTE AUX OXYDES DISSOUS DES SUBSTANCES ALLOPHANIQUES

au cours des attaques successives acide-base

échantillons	144 b				53				26 d			
nombre d'attaques	1	1	2	6	1	1	2	6	1	1	2	6
type d'attaque	HCl	HCl + NaOH			HCl	HCl + NaOH			HCl	HCl + NaOH		
oxydes dissous Fe_2O_3	4.1	4.0	4.3	4.9	4.8	4.7	5.7	7.2	5.8	5.8	6.3	6.9
oxydes dissous Al_2O_3	18.4	23.1	24.1	24.7	15.5	21.6	24.1	26.1	14.8	20.4	22.6	25.0
oxydes dissous SiO_2	4.0	4.6	7.8	14.7	2.2	2.5	4.2	10.5	1.8	2.2	5.7	11.7
résidu	34.0	29.0	-	21.0	40.0	34.0	-	20.0	44.0	34.0	-	21.0
perte au feu	36.1	36.1	36.1	36.1	38.4	38.4	38.4	38.4	36.6	36.6	36.6	36.6
T O T A L	96.4	96.8		101.4	100.9	101.2		102.2	103.0	99.0		101.2
produit allophanique			72.1				72.4				71.2	
SiO_2 / Al_2O_3			0.5	1.0			0.3	0.7			0.4	0.9
humidité à + 100°C	16.1				17.3				16.9			
humidité à + 200°C	21.8				22.2				19.4			

l'alumine. Il y aurait donc à la fois dissolution plus complète des couches octaédriques et des couches tétraédriques, soit un accroissement de la vitesse de l'attaque. Rappelons, en effet, qu'avec ces sols, le rapport SiO_2/Al_2O_3 des produits solubilisés est d'abord très faible à la première extraction, puis s'élève nettement au-dessus de 2 dans les attaques suivantes pour revenir au voisinage de 2 dans les dernières. Opérer avec un rapport réactif/sol plus fort, conduit donc à une accélération de l'attaque, qui concerne principalement la dissolution de la silice, mais les conclusions finales demeurent inchangées.

Il n'en est pas de même avec les sols à allophane. Accroître la quantité de réactif acide-base augmente beaucoup la quantité de silice solubilisée, sans modifier pratiquement, le plus souvent, la dissolution du

fer et de l'alumine. Le rapport SiO_2/Al_2O_3 du produit solubilisé est fortement accru à la 1re et à la 2e attaque, avec les sols fortement hydratés, puis la dissolution est si importante qu'on se retrouve rapidement avec un rapport réactif/sol très élevé. Mais, avec les sols jeunes à allophane plus riches en fines particules, moins aisément altérables, l'écart est plus important et peut continuer de s'accroître au cours des extractions successives. Prolonger, quand c'est possible, la partie devenue sensiblement rectiligne de la courbe de dissolution, conduit alors à des valeurs différentes pour la « silice amorphe ».

Une raison possible de cet accroissement de la dissolution de la silice est peut-être attribuable à la rétention, par le culot centrifugé, d'acide chlorhydrique qui neutralise ensuite, en partie, la soude 0,5 N ajoutée. Il est difficile, en effet, de laver plus d'une fois à l'eau ce culot, de peur de risquer une légère mise en suspension et des pertes par entraînement mécanique. Le calcul montre alors qu'en se plaçant dans les conditions les plus favorables, la normalité de la soude pourrait être abaissée de 1/3 avec 1,5 g de substance attaquée, mais ne serait pas modifiée avec 0,5 g. Or, SEGALEN a montré que la silice pouvait être solubilisée en quantité importante par la soude, ce qui pourrait expliquer son accroissement préférentiel. Cette explication ne paraît guère, cependant, satisfaisante dans le cas de la plupart des sols à allophane, puisque la première attaque à l'acide seul, dissout déjà souvent la moitié du produit et élève donc fortement le rapport réactif/sol.

Qu'il s'agisse de l'action de l'acide ou de celle de la soude, la dissolution de la silice est donc plus active au cours des attaques successives, quand on utilise davantage de réactifs pour un même poids de sol. Les résultats sont aussi généralement plus réguliers. Le tracé des courbes de dissolution est souvent plus précis et les points qui servent à l'établir s'alignent mieux. L'épuisement plus rapide du matériau solubilisable, permet d'arriver, avec moins d'attaques, à une inflexion mieux marquée des courbes de dissolution, mais le résidu est si faible que sa détermination est entachée de bien des incertitudes. Il est aussi possible que dans certains cas une attaque trop brutale interdise des distinctions qui seraient apparues avec une solubilisation plus progressive, au moins pour les autres éléments que la silice.

Ces observations ne modifient pas l'intérêt qui s'attache au rapport SiO_2/Al_2O_3 des produits dissous par chacune des extractions successives. Il faut se contenter d'interpréter l'allure générale des variations et de ne pas attribuer trop d'importance aux valeurs absolues qui sont fortement influencées par de faibles modifications de la technique de dissolution.

7. CONCLUSION

L'originalité de la méthode est de ne pas prétendre à l'extraction exclusive et sélective de substances préexistant sous une forme particulière, ce qui est souvent illusoire, mais d'apprécier les transformations que provoquent les attaques successives, tant par l'examen des résidus que par la vitesse de solubilisation de divers éléments. Dans la première partie de l'article, on s'est limité à l'étude des substances dissoutes. Le nombre important de déterminations a rendu nécessaire l'automatisation des analyses dont le schéma opératoire est sommairement indiqué. La nécessité de connaître la nature du résidu après l'attaque et souvent même les transformations des produits résiduels au cours des attaques successives, ce qui fera l'objet de notre seconde partie, sont apparues à chaque instant pour lever des indéterminations. Sans entrer dès maintenant dans des discussions qui seraient prématurées, il est possible, du seul examen des produits dissous, de tirer quelques conclusions.

La présence d'allophane et de produits amorphes est fort bien illustrée par la dissolution très importante

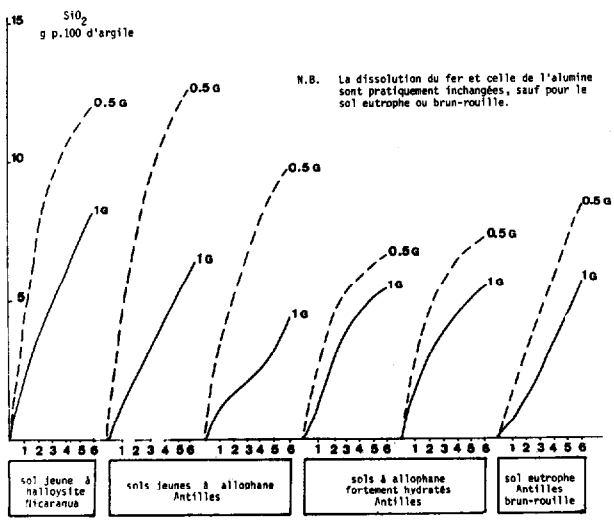


Figure 13

Modifications de la SILICE solubilisée lorsqu'on opère avec une même quantité de réactif acide-base sur un poids variable d'argile (0.5 ou 1 g)

et très rapide de l'aluminium et du fer, qui est très fortement ralentie dès la deuxième ou troisième attaque acide-base, alors que la dissolution de la silice se poursuit plus régulièrement. Simultanément, le rapport silice/alumine des substances dissoutes, d'abord très faible, inférieur à 1, s'élève très brutalement, atteignant de hautes valeurs (10 à 20). Poursuivre au-delà de deux extractions, entraîne donc la dissolution d'une substance très siliceuse, fort différente de celle qui a été solubilisée par les extractions précédentes. On peut s'interroger sur l'origine de cette silice : néoformée ou fins résidus siliceux dérivant de la dégradation de particules primaires, faisant ou non partie de l'allophane.

Certaines formes d'halloysite sont solubles et il a été jugé utile dans le cas des sols brun-rouille ou eutrophes à halloysite, vue la dissolution importante et régulière de la silice et de l'alumine, de porter le nombre des extractions à 15 pour avoir une dissolution quasi-totale. Avec certains sols jeunes hydratés à halloysite ou formant transition vers les sols à allophane par leurs propriétés, bien que présentant un spectre X caractéristique d'halloysite, la dissolution peut être totale dès la sixième attaque. Le fer est aussi rapidement dissous que dans les sols à allophane et se trouverait donc sous une forme amorphe similaire.

Par comparaison avec les sols à allophane et les sols brun-rouille ou eutrophes à halloysite, les ferrisols et les sols ferrallitiques à halloysite ou kaolinite désordonnée sont moins attaqués. La dissolution porte d'abord sur les couches octaédriques, donnant des produits de bas rapport SiO_2/Al_2O_3. La kaolinite bien cristallisée est inattaquée. Le fer est dissous très progressivement et il semble difficile de savoir, sans un examen détaillé des résidus, ce qu'il faut attribuer au fer amorphe ou à une forme de goethite encore aisément solubilisable.

Le tracé des courbes relatives aux quantités cumulées d'alumine et de silice dissoutes au cours des attaques successives, permet de délimiter graphiquement des ensembles correspondant à divers types de sols : sols à allophane fortement hydratés ou encore jeunes, sols jeunes à halloysite ou sols plus évolués et argilisés à halloysite, ferrisols et sols ferrallitiques à halloysite, ferrisols et sols ferrallitiques à halloysite. Ce regroupement des courbes est surtout très net dans le cas de l'alumine, car avec la silice, les résultats sont probablement, dans certains cas, entachés d'une surcharge due à la solubilisation de fins éléments primaires

Pour le fer, par contre, et en l'absence de la goethite qui n'apparaît que très tardivement et dans les sols les plus évolués, la dissolution est très rapide et très caractéristique, mais les *quantités* solubilisées sont beaucoup plus influencées par la nature du matériau parental que par le degré d'évolution du sol. Il y aurait donc une relative indépendance du fer amorphe et de l'allophane ou de l'halloysite avec lesquels il se trouve en mélange ou association lâche.

La technique de dissolution acide-base utilisée, présente donc des insuffisances, en ce qui concerne la silice. Mise au point pour la détermination des petites quantités de produits amorphes présentes dans les sols fersiallitiques et ferrallitiques d'Afrique, une adaptation paraît utile pour les sols sur cendres qui, à l'inverse de ces derniers, renferment essentiellement des substances solubilisables au moins dans la fraction inférieure à 2 microns, associées à de fines particules primaires relativement attaquables. De bons résultats ont été obtenus avec les sols à halloysite, en augmentant le nombre des attaques. Avec les sols à allophane, l'attaque à l'acide seul a été essayée, mais paraît insuffisante. Par contre, modifier le temps d'attaque ou la concentration du réactif, surtout en ce qui concerne la soude, devrait probablement permettre d'obtenir une meilleure séparation de la silice dissoute, en fonction de l'origine du matériau dont elle dérive. L'examen des résidus des attaques est indispensable au plein épanouissement de la technique acide-base et permettra de répondre à bien des interrogations.

Manuscrit reçu au SCD le 6 septembre 1973

BIBLIOGRAPHIE

CLOOS (P.), GASTUCHE (M.C.), CROEGAERT (M.), 1961. — Cinétique de la destruction de la glauconite par l'acide chlorhydrique, étude préliminaire. Int. Géol. Congress 21, 1960, Copenhagen, pp. 35-50.

COLMET-DAAGE et équipe carte des sols, 1965. — Caractéristiques de quelques groupes de sols dérivés de roches volcaniques des Antilles Françaises. *Cah. ORSTOM, sér. Pédol.*, III, 2, pp. 91-121.

COLMET-DAAGE (F.), GAUTHEYROU (J. et M.) *et Al.*, 1969. — Caractéristiques et nature de la fraction argileuse de quelques sols rouges d'Haïti, situés sur calcaires durs. *Cah. ORSTOM, sér. Pédol.* VII, 3, pp. 345-415.

COLMET-DAAGE (F.), GAUTHEYROU (J. et M.), de KIMPE (C.), SIEFFERMANN (G.), 1969. — Caractéristiques de quelques sols d'Equateur dérivés de cendres volcaniques, 3e partie. Sols d'altitude. *Cah. ORSTOM, sér. Pédol.* VII, 4, pp. 495-560.

COLMET-DAAGE (F.), GAUTEYROU (J. et M.), DE KIMPE (C.) et SIEFFERMANN (G.), 1970 — Caractéristiques de quelques sols dérivés de cendres volcaniques de la côte Pacifique du Nicaragua. *Cah. ORSTOM, sér. Pédol.* VIII, 2, pp. 113-172.

CHARLOT (G.), 1955. — Analyse quantitative minérale. Chap. silice, fer, aluminium, Masson, Paris, pp. 680-683.

DABIN (B.), 1966. — Application des dosages automatiques à l'analyse des sols (2e partie). Attaque triacide (Al, Fe, Ti) Fer total, Fer libre. *Cah. ORSTOM, sér. Pédol.*, IV, 1, pp. 77-103.

DABIN (B.), 1968. — Dosage de la silice dans les extraits de sol. *Cah. ORSTOM, sér. Pédol.*, VI, 2, pp. 225-233 (mise au point PELLOUX P.).

DEB (B.C.), 1950. — The estimation of free iron oxydes in soils and clays and their removal. *Soil. Sci.*, I, 2, pp. 212-220.

HIGASHI (T.), AOMINE (S.). — Weathering of montmorillonite in soils. *Soil. Sci. Plant. Nutrit., Jap.*, VIII, 1, pp. 7-12.

KAWAI (K.), 1969. — Changes in cation exchange capacity of some andosols with dithionite citrate treatment. *Soil. Sci. Plant. Nutrit., Jap.*, XV, 3, pp. 97-103.

LAUKULICH (L.M.), WIENS (J.H.), 1970. — Comparaison of organic matter destruction by hydrogen peroxydes and sodium hypochlorite and its effects on selected mineral constituents. *Soil. Sci. Soc. Amér. Proc.*, 34, 5, pp. 755-758.

MARTEN (J.F.), GRADY (D.R.), 1966. — A multiple simultaneous Auto-Analyzer for remote monitoring of water quality parameters. TECHNICON Symposium, 1966, New York city.

MEHRA (O.P.), JACKSON (M.L.), 1960. — Iron oxyde removal from soils and clay by a dithionite citrate system buffered with sodium carbonate. Nat. Conf. Clays and Clay Minerals, 7, 1958. Washington, pp. 317-327.

MILLOT (G.), 1964. — Géologie des argiles. Masson, Paris, 500 p.

SCHOLTES (P.H.), THULBOURNE (C.), 1963. — Automatic procedures for the calorimetric Analysis of Iron and steel-making slags. Analyst 88, pp. 702-712.

SCOJI (S.), MASUI (J.), 1969. — Amorphous clay minerals of recent volcanic ash soils in Hokkaido. *Soil. Sci. Plant. Nutrit., Jap.* XV, 5, pp. 191-201. XV, 4, pp. 161-168.

SEGALEN (P.), 1968. — Note sur une méthode de détermination des produits minéraux amorphes dans certains sols à hydroxydes tropicaux. *Cah. ORSTOM, sér. Pédol.*, VI, pp. 105-126.

SIEFFERMANN (G.), 1973. — Les sols de quelques régions volcaniques du Cameroun. Thèse 1969. Mém. ORSTOM, n° 66. Paris.

TRICHET (M.), 1970. — Contribution à l'étude de l'altération expérimentale des verres volcaniques. Thèse 1969. Ecole Normale Supérieure. *Trav. Labor. Géol.*, 4, Paris, 153 p.