

# Adaptation de la méthode cinétique de SEGALEN à la détermination des constituants minéraux de sols variés

P. QUANTIN et M. LAMOUREUX

*Pédologues de l'ORSTOM,  
Services Scientifiques Centraux, Bondy*

*avec la collaboration technique de*

Mmes A. BOULEAU et M.N. ICHTERTZ  
et de Mlle G. FUSIL

## RÉSUMÉ

## ABSTRACT

*La méthode cinétique de dissolution de Ségalen, appliquée à des sols constitués de minéraux très solubles, pose souvent des problèmes d'interprétation et d'adaptation méthodologique. En méthodologie, les effets de la concentration des réactifs acides et basiques sur la dissolution, ont été étudiés sur quelques oxydes et hydroxydes de fer et sur quelques argiles ; différents procédés graphiques et le contrôle minéralogique des produits traités ont été utilisés en même temps pour mieux interpréter les résultats. Ainsi sont apparus différents degrés dans l'état cristallin des produits traités, dont certains auraient pu être interprétés par erreur comme amorphes d'après les courbes de dissolution. En conclusion, il est montré comment une adaptation de la méthode de Ségalen permet d'interpréter l'état cristallin des minéraux traités ; de plus, grâce à cette méthode, la comparaison de l'état cristallin dans un profil, une chronoséquence ou une micro-organisation pédologique, peut conduire à des hypothèses pédogénétiques.*

*The Segalen cinetic method of dissolution sets fairly often some problems of interpretation and methodology, when applied to soils constituted by very soluble minerals. In methodology, the effects of concentration of acid and basic reagents have been studied on some iron oxides and hydroxides, and some clay minerals ; different graphical proceedings and the mineralogical control of treated products have been used in same time, with a view to interpret better the results. Thus different degrees of crystallization of treated products appeared, some of which could be interpreted by error such as amorphous, according to the curves of dissolution. In conclusion, it is shown how an adaptation of Segalen method leads to interpret the crystallization of treated minerals ; thus owing to this method, the comparison of different degrees of crystallization of minerals in a profile, a chronosequence, or a soil micro-organization, can lead to some pedogenetical hypothesis.*

## РЕЗЮМЕ

*Кинетический метод растворения Сегалена, в применении к почвам состоящим из легко растворимых минералов, часто ставит проблемы интерпретации и методологического приспособления. В плане методологическом, действия концентрации кислых и основных реагентов на растворение были изучены на некоторых глинах; различные графические методы и минералогический контроль обрабатываемых продуктов были использованы в одно и то же время, с целью улучшения интерпретации результатов. Так, были выявлены различные степени кристаллического состояния обрабатываемых продуктов, некоторые из которых могли бы быть ошибочно определены как аморфные, по кривым растворения. В заключение, показывается каким образом приспособление метода Сегалена позволяет интерпретировать кристаллическое состояние обрабатываемых минералов; кроме того, благодаря этому методу, сравнение этого состояния в профиле, в хронологической последовательности или в почвенной микроорганизации может привести к гипотезам в отношении почвообразования.*

## INTRODUCTION

Il est bien connu qu'il n'existe pas de méthode chimique de dissolution suffisamment sélective pour permettre de séparer les substances minérales cristallisées et amorphes. Cependant, en raison de la très grande différence de solubilité entre ces deux états minéraux, SÉGALEN (1968), à la suite des travaux de HERBILLON et TRAN VINH AN (1964) a mis au point une méthode cinétique d'analyse qui permet une détermination quantitative des substances amorphes (1). Depuis cette méthode a été très largement appliquée par des pédologues et des géochimistes à l'étude des sols et des altérations. A l'usage, diverses difficultés d'interprétation se sont révélées et des doutes ont parfois été émis quant à la valeur des résultats. Nos travaux sur des sols issus de roches basiques (Liban, Nouvelle-Calédonie, Nouvelles-

(1) Substances paraissant amorphes par diffraction de rayons X.

Hébrides), comme ceux poursuivis par SÉGALEN *et al.* (1972), ont eu pour but d'une part de préciser l'interprétation des résultats (LAMOUROUX et QUANTIN, 1973), d'autre part de mettre au point des variantes méthodologiques permettant de résoudre avec une meilleure précision les problèmes posés.

Dans cette note, partant de quelques faits ayant posé des problèmes d'interprétation, nous montrerons comment une analyse plus approfondie a apporté des précisions qui permettent de déboucher sur des hypothèses intéressantes, voir même une détermination plus précise des constituants minéraux du sol.

## I. RAPPEL BIBLIOGRAPHIQUE SUCCINCT

## 1.1. Oxydes et hydroxydes de fer

## 1.1.1. ESPÈCES MINÉRALES RAPIDEMENT SOLUBLES

SÉGALEN *et al.* (1972) ont traité des minéraux presque purs : magnétite, goethite et hématite, soumis à un broyage préalable à moins de 200 microns. Dans le cas de la magnétite, la quantité dissoute dépasse 60 % après dix traitements, et la vitesse de dissolution croît rapidement du premier au dixième traitement (LAMOUROUX et QUANTIN, 1973). Pour la goethite et l'hématite, les quantités dissoutes sont respectivement de 18 et 26 %, et la vitesse de dissolution décroît dans les deux cas du premier au deuxième traitement, puis elle croît de plus en plus vite.

## 1.1.2. INFLUENCE DE LA TAILLE DES CRISTAUX

GOUT et SOUBIES (1972) ont soumis un échantillon d'hématite à un broyage de 40 heures ; le fer facilement extractible est passé de 5 % à l'état initial à plus de 80 % après broyage prolongé.

## 1.2. Minéraux argileux

## 1.2.1. ARGILES 2 : 1 FERRIFÈRES ET MAGNÉSIENNES

Il est bien connu que les argiles 2 : 1 ferrifères ou magnésiennes sont facilement solubles dans les acides forts. SÉGALEN *et al.* (1972) l'ont à nouveau mis en

évidence sur deux nontronites traitées par la méthode acido-basique. Analysant ces deux exemples (LAMOUROUX et QUANTIN, 1973), nous avons montré que les courbes cinétiques de dissolution du fer sont très irrégulières et nous avons émis l'hypothèse d'une dissolution successive du fer et de la silice dans le réseau argileux à chaque cycle d'extraction acido-basique.

### 1.2.2. ARGILES 1 : 1 FACILEMENT SOLUBLES

Si la kaolinite bien cristallisée est réputée comme très lentement soluble, l'halloysite sous sa forme hydratée s'est révélée très soluble au traitement acido-basique (COLMET-DAAGE *et al.*, 1973). Cela rend très difficile l'interprétation des courbes de dissolution de sols constitués en mélange d'allophane et d'halloysite (sols bruns-andiques).

### 1.2.3. IMOGOLITE

L'imogolite, bien que considérée comme un alumino-silicate cristallisé (WADA et YOSHINAGA, 1969) se comporte à l'attaque acido-basique en minéral aussi soluble que l'allophane (COLMET-DAAGE *et al.*, 1973), dont elle ne peut être distinguée par cette méthode.

## II. MÉTHODOLOGIE

L'interprétation des produits dissous (silice, alumine, fer) a été faite à l'aide de courbes cumulatives, ou de vitesse, ou d'allométrie et à l'aide des rapports moléculaires des produits dissous à chaque extraction.

La nature et la cristallinité des produits résiduels avant et après traitement a été contrôlée à l'aide d'un diffractomètre de rayons X (C.G.R.) à anticathode de cobalt, sur des plaquettes de poudres.

L'adaptation de la méthode aux problèmes posés a consisté en des variations dans la concentration ou l'utilisation des réactifs :

- H Cl seul à deux concentrations 8N et 4N.
- H Cl à 8N et 4N + NaOH à 0,5N alternés.
- H Cl à 4N + NaOH à 4 concentrations (0,5 - 0,25 - 0,1 et 0,05 N) sur divers minéraux argileux.

*Cah. ORSTOM, sér. Pédol., vol. XII, n° 1, 1974 : 13-46.*

## III. LES FAITS

### 3.1. Traitement des oxydes et hydroxydes de fer

#### 3.1.1. CAS SIMPLES DE MINÉRAUX APPARENTS AUX RAYONS X, DANS LES SOLS

Appliquant la méthode Ségalen à des sols tropicaux formés sur des roches basiques riches en fer, et comparant la composition minéralogique des oxydes de fer avant et après 8 ou 10 traitements acido-basiques, nous avons souvent remarqué la diminution, voire la disparition de certains de ces minéraux, notamment : magnétite, hématite et goethite.

Par exemple, dans le cas d'un sol ferritique (1) de Nouvelle-Calédonie issu de roches ultrabasiques, essentiellement constitué de goethite paraissant très bien cristallisée aux rayons X, nous avons été surpris de constater la dissolution très forte du fer par H Cl (8N) ; cette dissolution pouvait s'interpréter a priori pour une grande partie comme celle d'un produit amorphe. L'extraction par H Cl à une concentration de 4N a fait apparaître qu'en réalité il s'agit bien en totalité d'hydroxyde de fer bien cristallisé ; la diffraction de rayons X a confirmé que c'est aussi de la goethite (fig. 1 et 2).

On remarque par ailleurs dans le même profil de sol, pour le même minéral, une évolution de l'aptitude à la dissolution qui apparaît reliée à l'état d'hydratation du sol et probablement aussi à l'âge ou à la taille des cristaux, sans qu'il n'apparaisse de différence significative dans l'état cristallin par diffraction de rayons X.

#### 3.1.2. CAS COMPLEXES DE MINÉRAUX CRISTALLISÉS APPARENTS AUX RAYONS X DANS LES SOLS

*a* - Des nodules ferrugineux de « sols ferrugineux tropicaux » étudiés par LÉVÊQUE au Togo (1973) ont été broyés à 1 et 0,2 mm et soumis à 10 extractions successives à H Cl 8N.

Nous observons sur une série de huit échantillons que la dissolution est plus intense de 25 % sur les produits broyés à 0,2 mm par rapport à ceux broyés

(1) Sol ferrallitique formé surtout d'hydroxydes de fer et dépourvu d'argiles (LATHAM, AUBERT et QUANTIN, 1972).

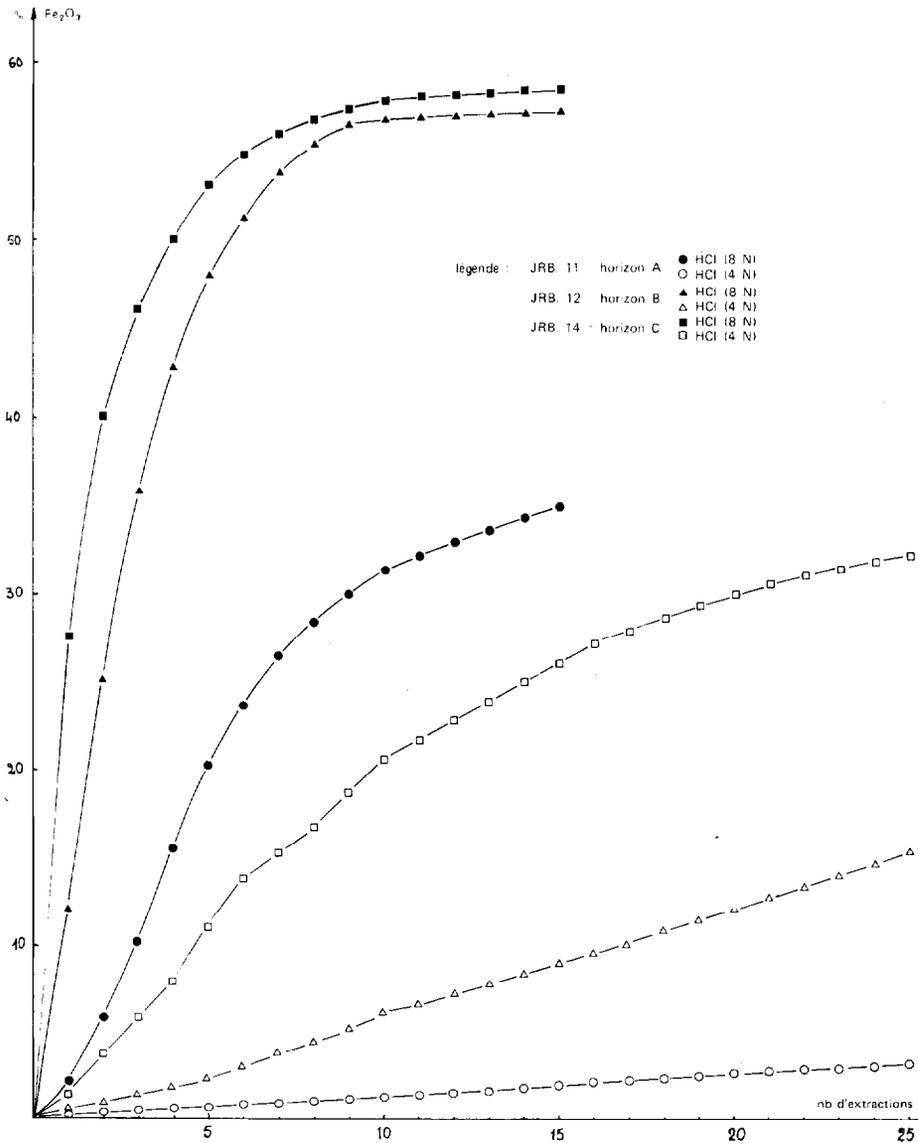


FIG. 1a. — Courbes cumulatives de dissolution de goéthite dans un sol ferritique

à 1 mm. D'après les deux types de courbes obtenues prises comme exemple (fig. 3 a et b), nous notons dans le cas des fractions broyées à 0,2 mm une pente plus forte dès le départ pour les courbes cumulatives et des vitesses de dissolution croissantes dans le cas Co 99. Une différence très nette des courbes (cumulatives et de vitesse de dissolution) apparaît entre Co 99 et Co 95.

Dans le cas de Co 99, des concrétions de sols situés en milieu de pente et relativement bien drainés, un examen détaillé des diagrammes de diffraction X (fig. 4), avant et après traitement, met en évidence une dissolution très nettement plus forte de l'hématite par rapport à celle de la goéthite.

Dans le cas de Co 95, s'agissant de concrétions de sols hydromorphes de bas de pente, l'hématite

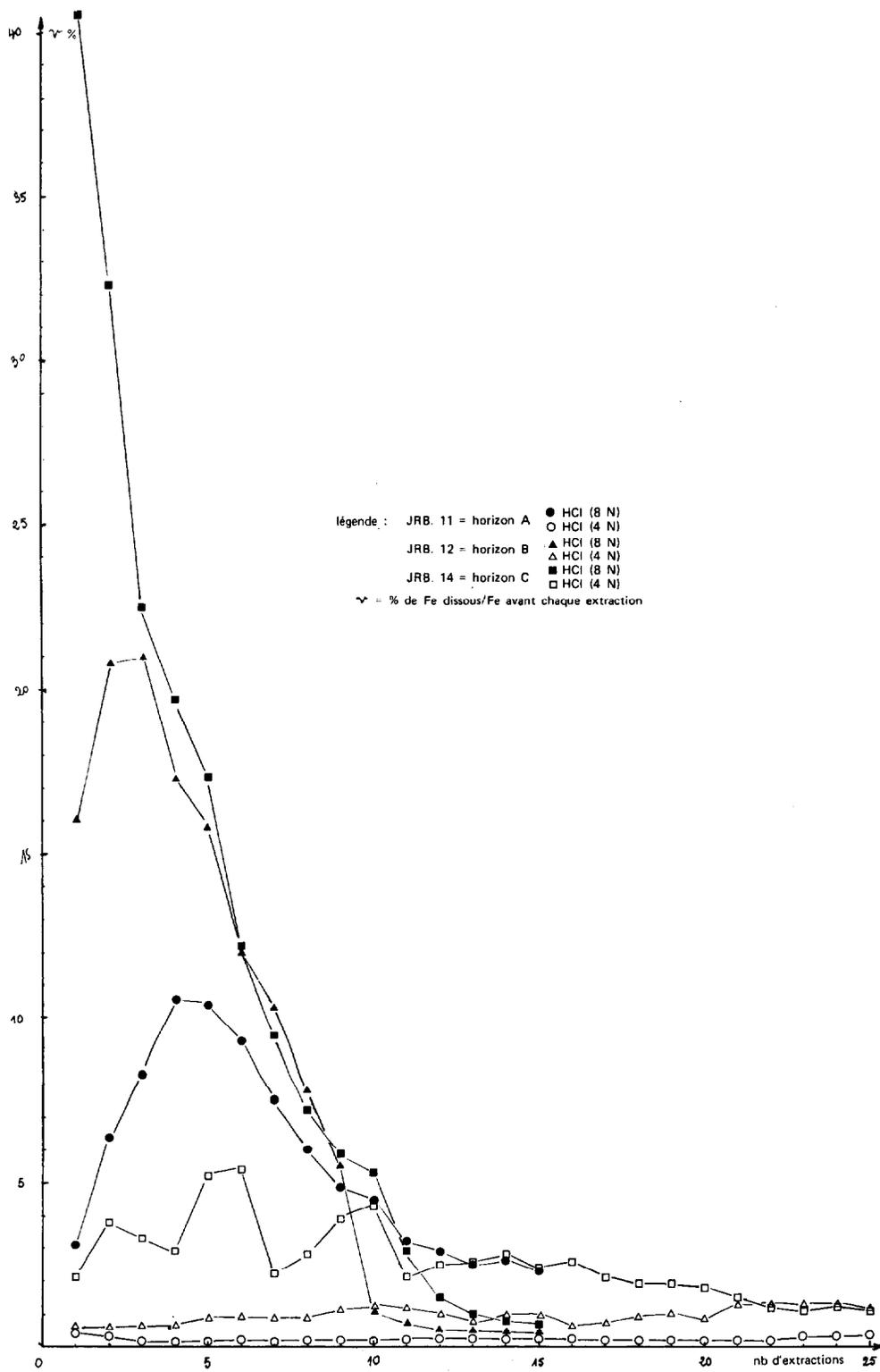


FIG. 1b. — Courbes cinétiques de dissolution de goéthite dans un sol ferritique

et la goethite sont sensiblement dissoutes dans les mêmes proportions (fig. 5). Ainsi, il n'apparaît pas de comportement à la dissolution spécifiquement constant pour un minéral, mais celui-ci varie sans doute suivant ses conditions de formation et en conséquence selon son état cristallin.

b - Nous avons étudié deux échantillons (échantillons de G. BOCQUIER) provenant l'un d'un minerai mauritanien d'âge précambrien à hématite très bien cristallisée

et à peu près pure, l'autre d'une induration de goethite également très pure d'un profil ferrallitique du Centre Cameroun et d'âge plus récent (Tertiaire ou probablement Quaternaire). Le minerai d'hématite, qui présente au stéréoscan de très gros cristaux, se dissout extrêmement lentement : après sept traitements nous n'avons extrait que 1,98 % du fer. La goethite également bien cristallisée se dissout beaucoup plus vite, puisqu'au septième traitement nous avons dissous 54,2 % du fer.

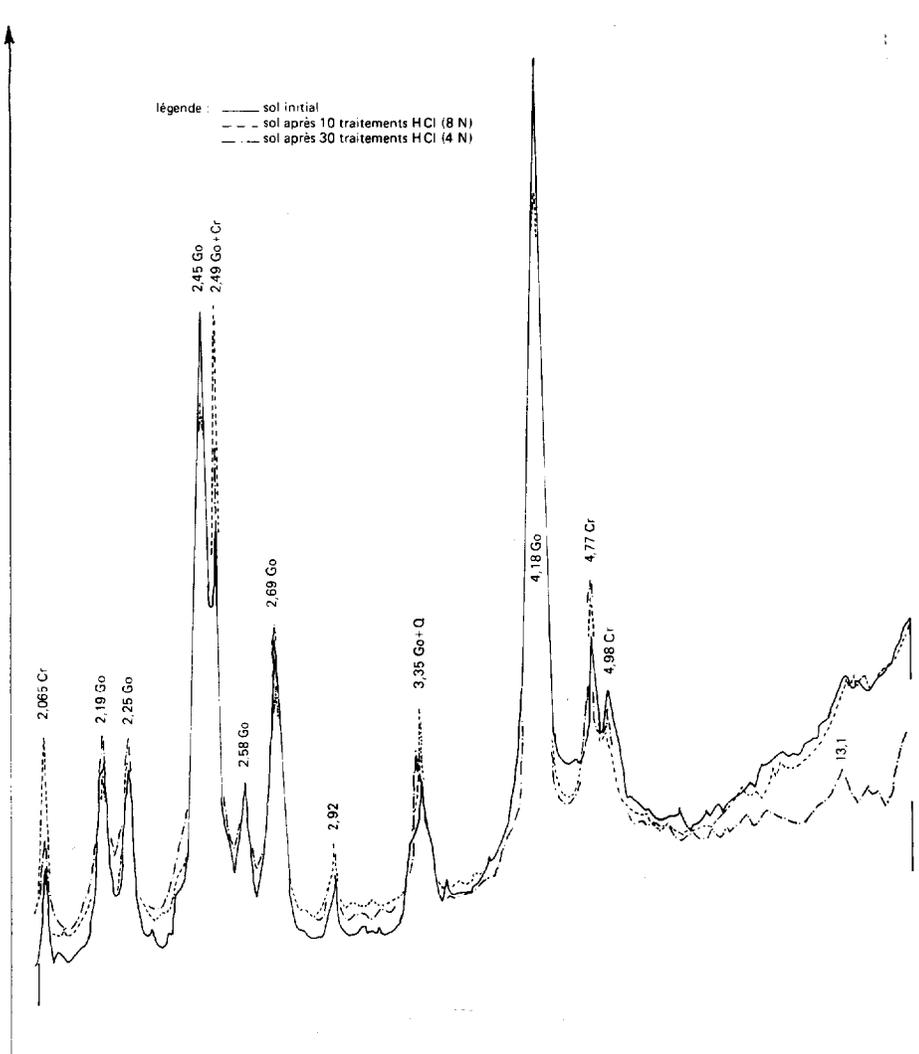


FIG. 2a. — Diffractogramme de rayons X (Co) sur sol ferritique à goethite (JRB. 11 = horizon A), avant et après traitement.

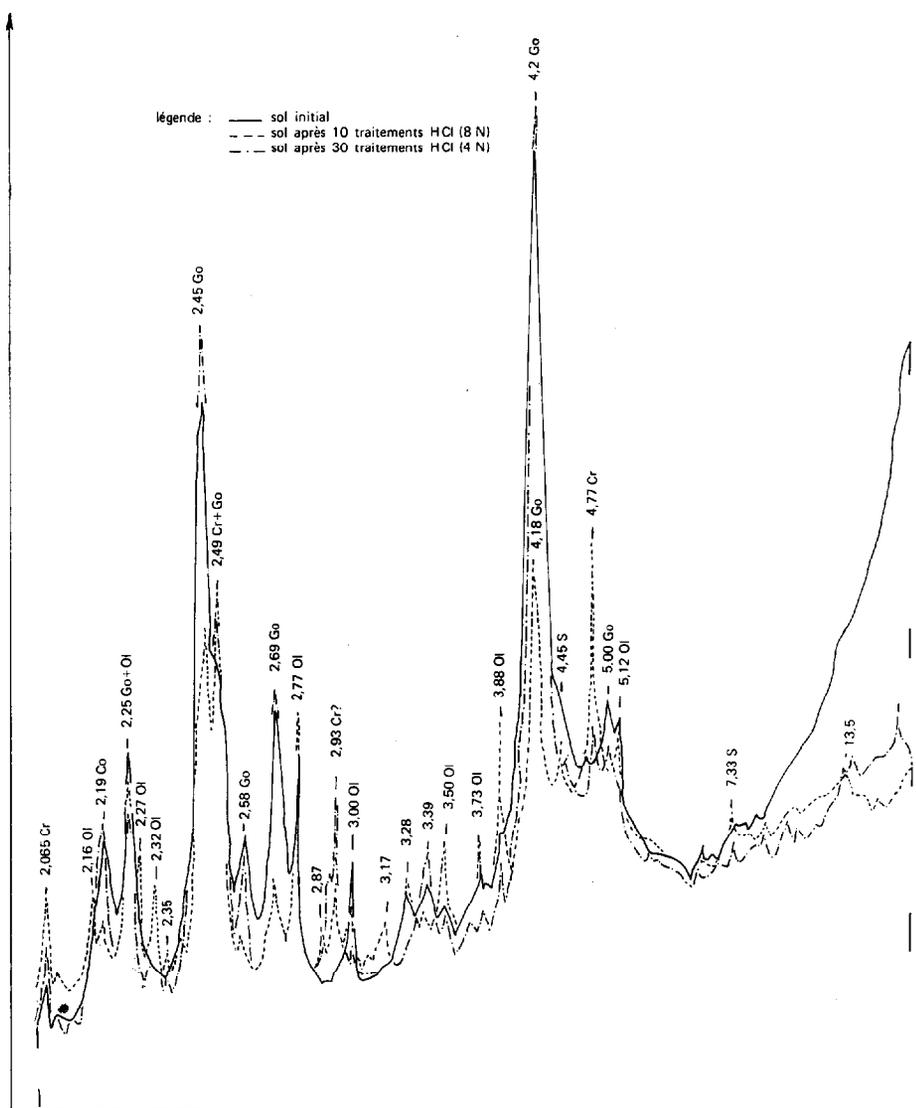


FIG. 2b. — Diffractogramme de rayons X (Co) sur sol ferritique à goéthite (JRB. 14 = horizon C), avant et après traitement.

### 3.1.3. CAS DE MINÉRAUX CRYSTALLINS ADSORBÉS SUR LES MINÉRAUX ARGILEUX

Depuis la mise au point de la méthode Ségalen (1968) les produits ferrugineux responsables de la couleur des sols rouges ferrallitiques et fersiallitiques étaient qualifiés de « produits amorphes aux rayons X » (SÉGALEN, 1969 ; LAMOUREUX et SÉGALEN, 1969).

Par la suite LAMOUREUX (1972) a émis l'hypothèse, dans le cas des sols fersiallitiques, qu'il s'agit plutôt d'un début de cristallisation freiné par la présence des silicates argileux et peut être aussi d'autres inhibiteurs de cristallisation.

Des résultats récents (LAMOUREUX et QUANTIN, 1973) et ceux qui suivent viennent à l'appui de cette hypothèse.

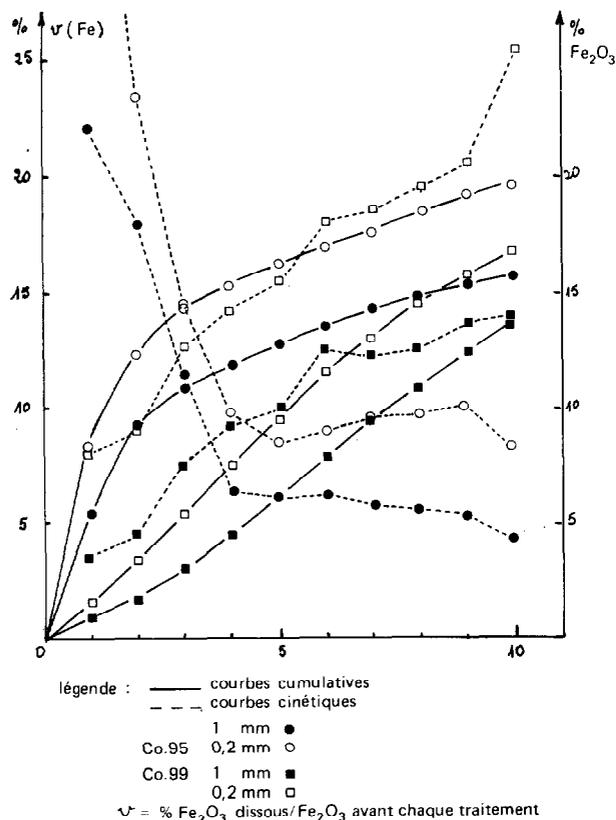


FIG. 3. — Courbes de dissolution de nodules ferrugineux (Co. 95 et Co. 99) ; effet du broyage.

#### a - Cas des sols ferrallitiques

Différentes fractions d'un même échantillon (376) d'un sol rouge ferrallitique du Liban ont été traitées d'une part avec HCl(8N), d'autre part avec HCl(4N). Les résultats étant dans tous les cas semblables, nous ne présentons ici que ceux obtenus pour la fraction 0,5 à 2  $\mu$ .

Après attaque, la couleur des résidus est grise avec HCl(8N) et brun rouge avec HCl(4N).

L'étude des courbes cumulatives (fig. 6) nous montre que, quelque soit la normalité de HCl, la silice et l'alumine, sont extraites à peu près de la même manière et en quantité égale. Mais il n'en est pas de même pour le fer, puisque nous obtenons d'après l'interprétation des courbes cumulatives, 5,2 % de fer facilement extractible avec HCl(8N) et 3,1 % avec HCl(4N). Cette interprétation est d'ailleurs délicate.

Les courbes de vitesse de dissolution permettent d'apporter des précisions :

— les courbes de l'alumine dissoute par HCl(8N) et HCl(4N) sont à peu près identiques et indiquent une petite quantité d'alumine facilement extractible dès le premier traitement ;

— la courbe de vitesse de dissolution du fer avec HCl(8N) met nettement en évidence une fraction de fer assez rapidement soluble avant la sixième extraction. Par contre, avec HCl(4N) la vitesse de dissolution est sensiblement constante tout au long des 25 extractions ; ce qui plaiderait plutôt en faveur de l'état cristallin du produit dissous.

#### b - Cas de sols ferrallitiques faiblement désaturés à halloysite :

Deux sols ferrallitiques faiblement désaturés à halloysite des Nouvelles-Hébrides ont été traités comparativement par HCl(8N) seul ou avec NaOH (0,5N), et par HCl(4N) avec NaOH(0,5N). Le premier échantillon, n° 1544, est constitué d'halloysite hydratée typique, d'oxydes et hydroxydes de fer sous forme surtout de goethite cryptocristalline et d'un peu de magnétite, et d'un peu de plagioclases et de pyroxènes. Le deuxième échantillon, n° 503, est composé d'halloysite partiellement déshydratée en métahalloysite, de fer sous forme surtout de goethite cryptocristalline, et de traces de plagioclase.

La courbe cumulative de dissolution par HCl(8N) (fig. 7) fait apparaître dans les deux échantillons des quantités relativement très élevées de fer facilement soluble (16 à 20 % de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). En raison de l'étude minéralogique du sol, l'attribution de cette forme du fer facilement soluble à un constituant amorphe paraissait peu vraisemblable. La courbe cumulative de dissolution par HCl(4N) (fig. 7) montre qu'il s'agit en réalité pour une grande part d'un produit cristallisé. La diffraction de rayons X (fig. 8 et 9) comparée sur le sol total et le résidu au traitement HCl(4N) fait apparaître que le traitement HCl(8N) avait dissous : dans l'échantillon n° 503, beaucoup de goethite cryptocristalline et un peu de magnétite ; dans l'échantillon n° 1544 beaucoup de magnétite et un peu de goethite cryptocristalline. Nous verrons plus loin, dans le cas d'andosols (fig. 20 et 22), que la variation de concentration du réactif acide (HCl, à 8N ou 4N) ne modifie pas sensiblement la courbe cumulative de dissolution du fer. Dans le cas des sols ferrallitiques précédemment cités, en plus de la magnétite, il existe probablement une phase cryptocristalline de

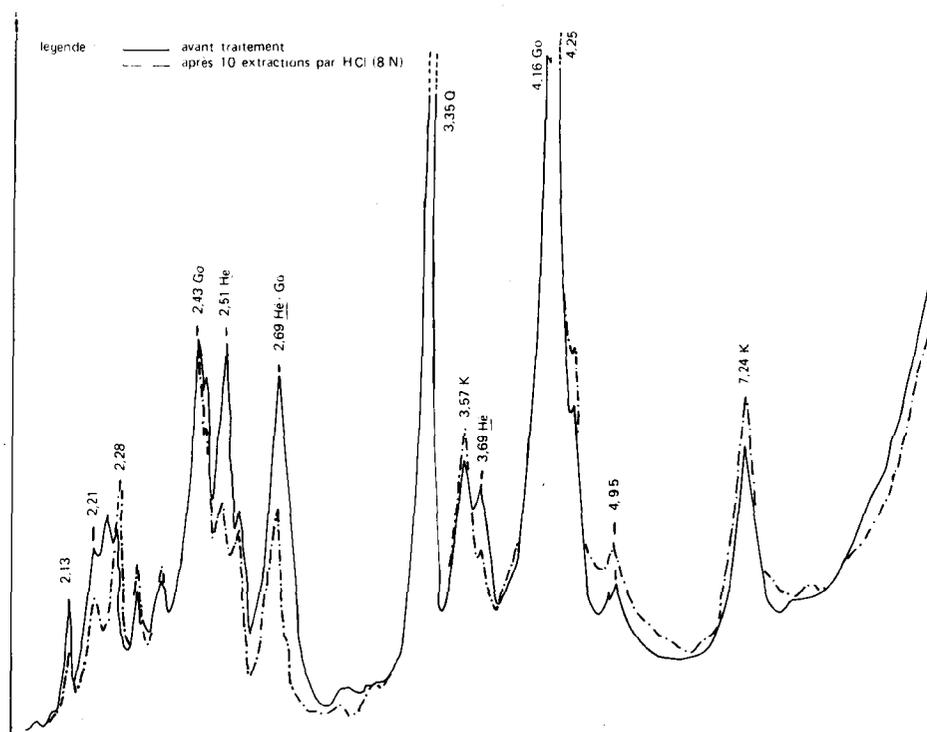


FIG. 4. — Diffractogramme de rayons X sur des nodules ferrugineux (Co. 99), avant et après traitement.

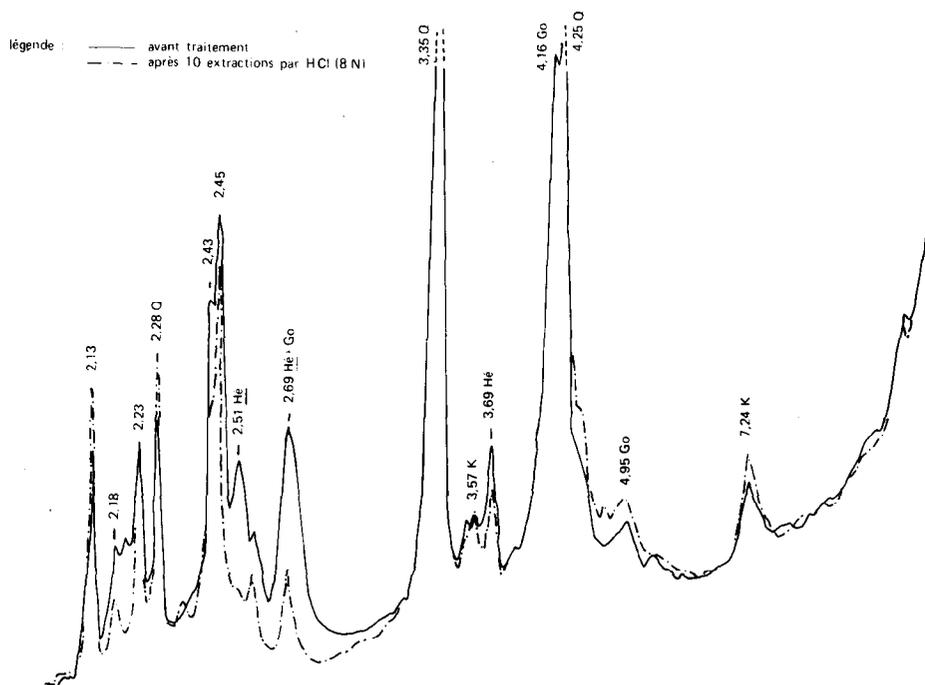


FIG. 5. — Diffractogramme de rayons X sur des nodules ferrugineux (Co. 95), avant et après traitement.

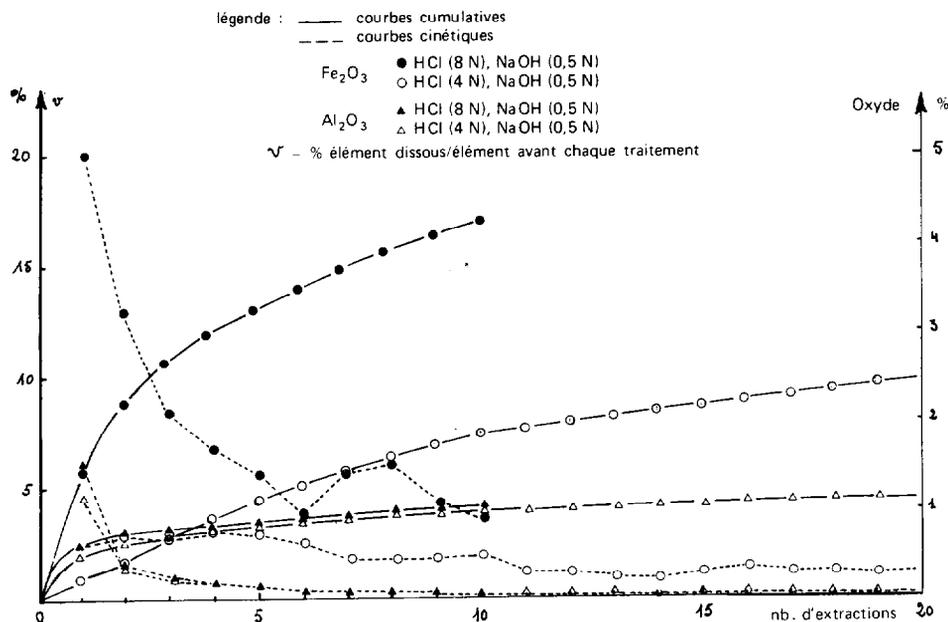


FIG. 6. — Courbes de dissolution du fer et de l'alumine dans un sol fersiallitique (376) (fraction 2 à 50  $\mu$ ).

goethite adsorbée sur les argiles qui apparaît bien en comparant les effets de la dissolution acide à deux concentrations.

### 3.2. Traitement de minéraux argileux

#### 3.2.1. MINÉRAUX ARGILEUX 1 : 1 NON FERRIFÈRES

Parmi les minéraux argileux 1 : 1 non ferrifères, la kaolinite est très lentement soluble et ne pose pas de problème à l'interprétation des courbes de dissolution. Par contre l'halloysite, du moins sous une forme très hydratée, est très rapidement soluble. La courbe cumulative de dissolution (fig. 10) par NaOH(0,5N) et HCl(8N) et HCl(4N), montre un changement de pente progressif. La vitesse de dissolution est si rapide que l'on peut extraire toute l'argile en une vingtaine d'extractions. Silice et alumine se dissolvent en même temps et presque aussi vite l'une que l'autre. Cependant le départ sigmoïde de la courbe de dissolution de la silice est caractéristique de l'attaque d'un corps cristallisé, en l'occurrence d'une argile. L'extraction par HCl(4N) accuse ce phénomène, mais cependant sans réduire très sensiblement la vitesse de dissolution de la silice et de l'alumine. La forme de la courbe, caractérisée par une forte pente au cours des premières

extractions pourrait faire penser à un mélange allophane-halloysite et s'interpréter comme le produit de la dissolution d'un alumino-silicate amorphe et d'une argile. La diffraction de rayons X sur l'échantillon d'argile blanche utilisé (fig. 11) montre qu'il s'agit typiquement d'une halloysite hydratée. Pour tenter d'élucider ce problème ; l'échantillon a été soumis au traitement par HCl(4N) et à diverses concentrations variables de NaOH, à 0,5 - 0,25, 0,1 et 0,05 N. A partir de la concentration 0,1N de la soude, la courbe cumulative de dissolution devient presque linéaire et caractéristique de l'attaque d'une argile bien cristallisée. Nous verrons plus loin, dans le cas des andosols (fig. 20, 22, 24 et 25) que ce changement de concentration de l'acide et de la soude ne modifie pas sensiblement la courbe de dissolution de l'allophane. Une limite est ainsi apparue dans la concentration des réactifs acido-basiques permettant de distinguer nettement l'halloysite de l'allophane.

#### 3.2.2. MINÉRAUX ARGILEUX 2 : 1 FERRIFÈRES

a - traitement acido-basique à 2 concentrations de HCl, 8N et 4N

Pour préciser le processus de dissolution du fer par la méthode de Ségalen, on a comparé d'une part les

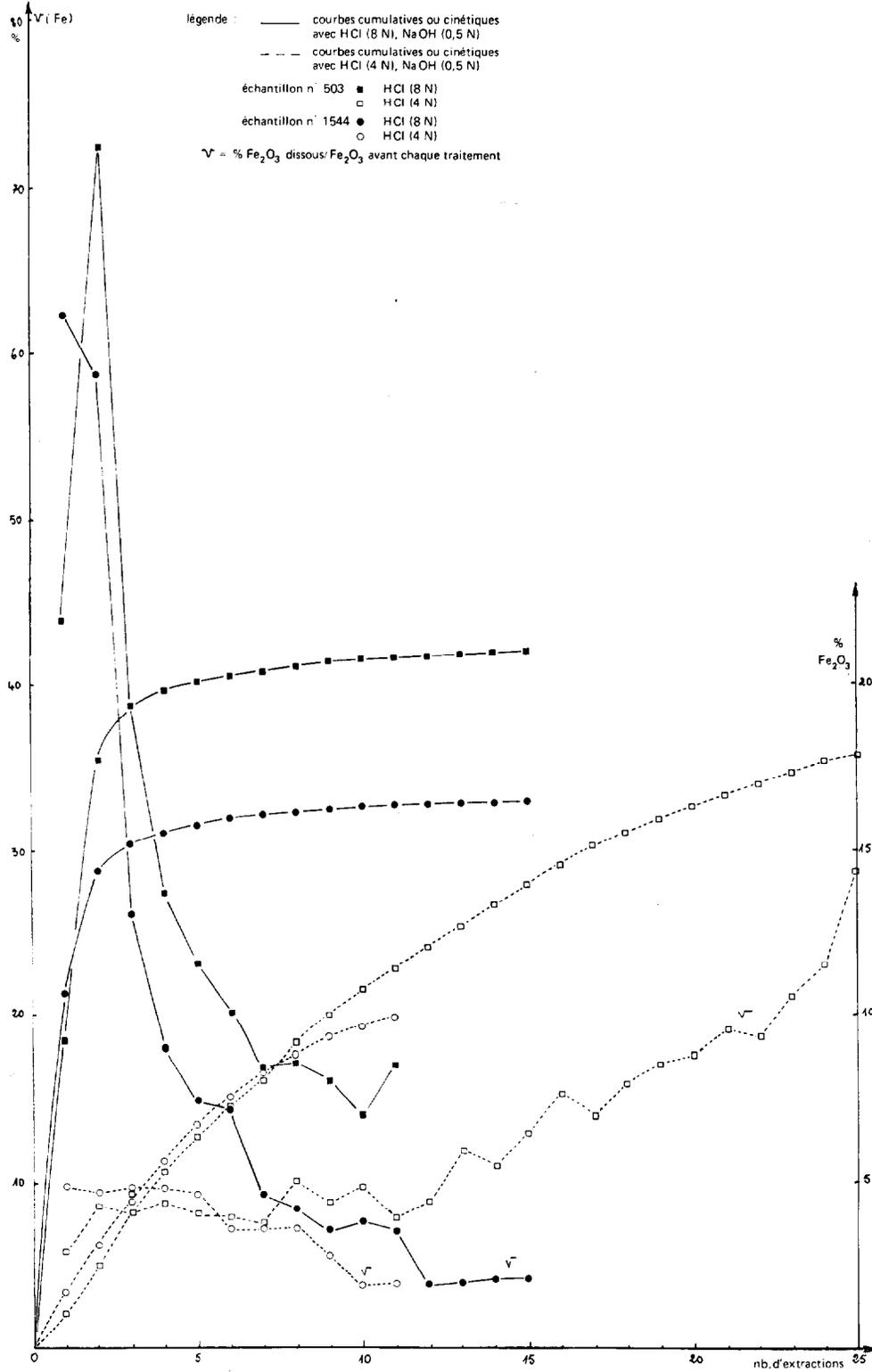


FIG. 7. — Courbes de dissolution du fer dans des sols ferrallitiques à halloysite et goéthite cryptocristalline (503 et 1544 = horizon B).

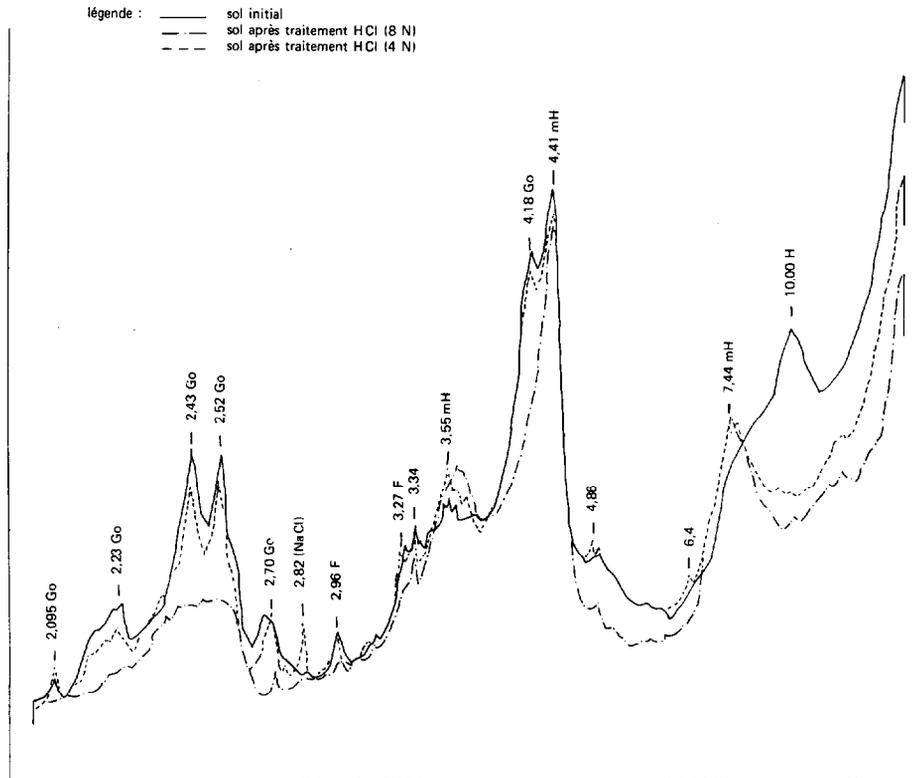


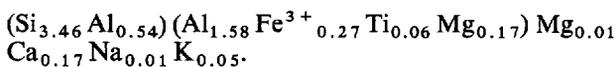
FIG. 8. — Diffractogramme de rayons X, sur un sol ferrallitique à goéthite cryptocristalline (503), avant et après traitement.

effets de HCl(8N) seul, puis alterné avec NaOH(0,5N) d'autre part, les variations de la dissolution avec HCl à 2 concentrations 8N et 4N. Trois méthodes d'interprétation et de contrôle ont été successivement utilisées :

#### 1 - Courbes cumulatives et courbes cinétiques

Deux échantillons de smectites ferrifères ont été traités selon les trois variantes méthodologiques ci-dessus énoncées ; les courbes cumulatives et cinétiques de dissolution sont représentées sur les figures 12 et 13.

L'échantillon du Liban (n° 255, fig. 12) est constitué surtout d'une beidellite ferrifère de formule suivante (LAMOUREUX, 1972) :



Nous avons obtenu des courbes cumulatives régulières quand HCl(8N) a été utilisé seul, irrégulières quand l'effet de la soude a été alterné avec celui de l'acide. Dans ce dernier cas, les quantités extraites ont été, relativement au traitement par l'acide seul, un peu plus fortes pour le fer, plus du double pour l'aluminium, et considérablement plus accrues encore pour la silice. Une remarque analogue avait déjà été faite par HETIER et JEANROY (1973). Les courbes cinétiques de dissolution mettent en évidence, dans le cas de l'acide utilisé seul, une petite quantité de produits rapidement solubles ; elles montrent en outre, dans le cas de traitement acido-basique, des irrégularités. A ces irrégularités, très nettes dans le cas de la dissolution du fer, correspondent au même temps d'extraction des variations semblables, mais moins accentuées, dans la vitesse de dissolution de la silice. La forme sigmoïde de la courbe cumulative est caractéristique de la dissolution de minéraux à deux phases de

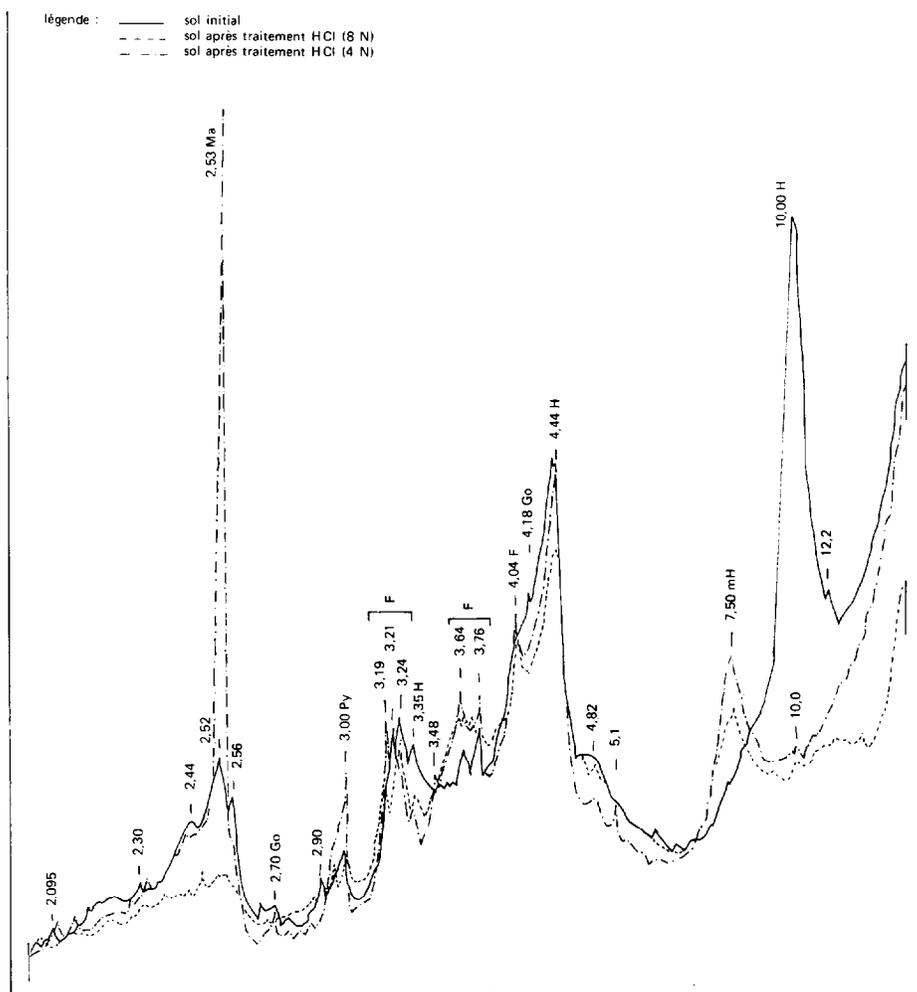


FIG. 9. — Diffractogramme de rayons X sur un sol ferrallitique à hydroxydes de fer cryptocrystallins et magnétite (1544), avant et après traitement.

solubilité notamment des argiles facilement solubles. Un certain parallélisme entre les courbes du fer et de la silice confirme la liaison de ces deux éléments dans un réseau silicaté.

L'échantillon de Nouvelle-Calédonie (CAM. 61, fig. 13), contient surtout de la nontronite et un peu de talc et de serpentine. Sous l'effet de la dissolution par des réactifs, HCl(8N) seul ou acido-basiques, il présente les mêmes formes de courbes cumulatives et cinétiques que l'échantillon de beidellite précédent ; il s'en distingue cependant par une dissolution beau-

coup plus forte et rapide du fer et de la silice. On remarque que le rapport entre le fer et l'alumine dissous est relativement régulier, bien que légèrement croissant en faveur du fer, au fur et à mesure du traitement acide seul ou acido-basique. Ceci correspond à la situation voisine du fer et de l'alumine dans le réseau argileux.

Les courbes cinétiques de dissolution acido-basique montrent au deuxième traitement un accroissement très fort de la vitesse de dissolution du fer, de l'alumine et de la silice, suivi au troisième traitement d'une

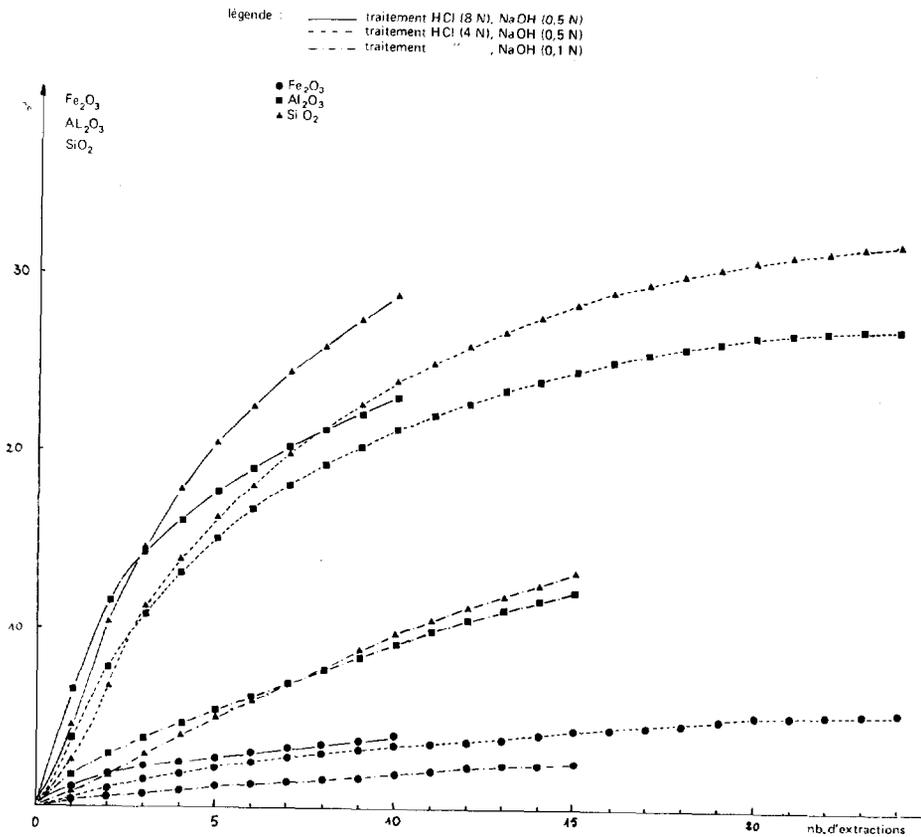


FIG. 10a. — Courbes cumulatives de dissolution d'halloysite (3 209).

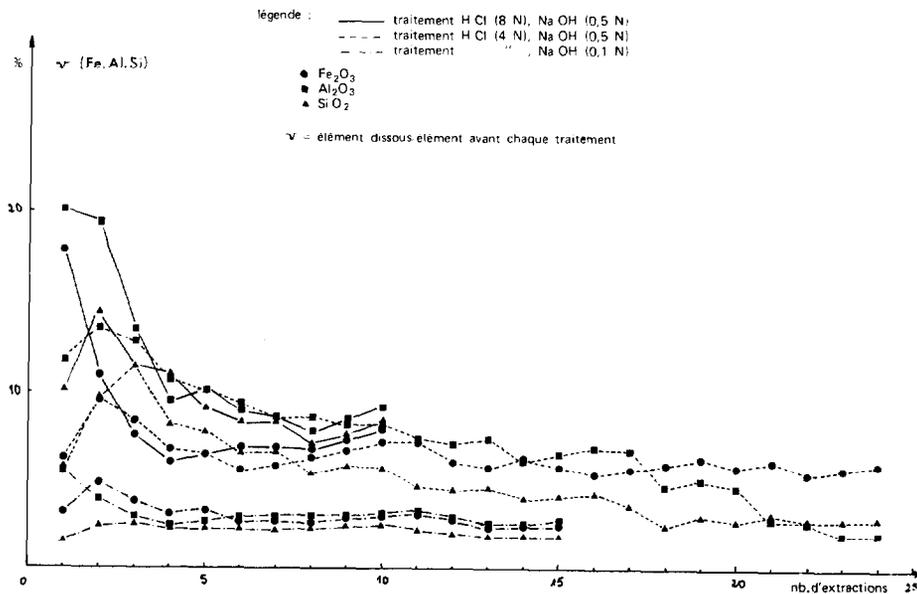


FIG. 10b. — Courbes cinétiques de dissolution d'halloysite (3 209).

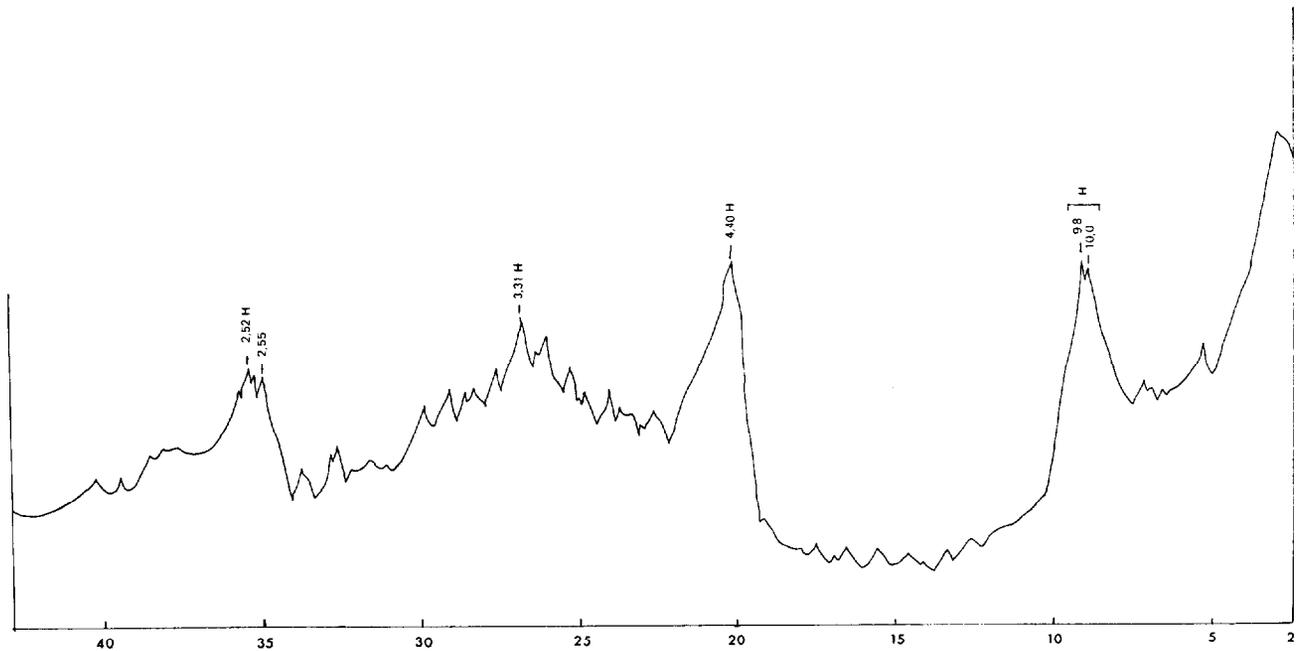


FIG. 11. — Diffractogramme de rayons X, sur une halloysite blanche hydratée (3 209), avant traitement.

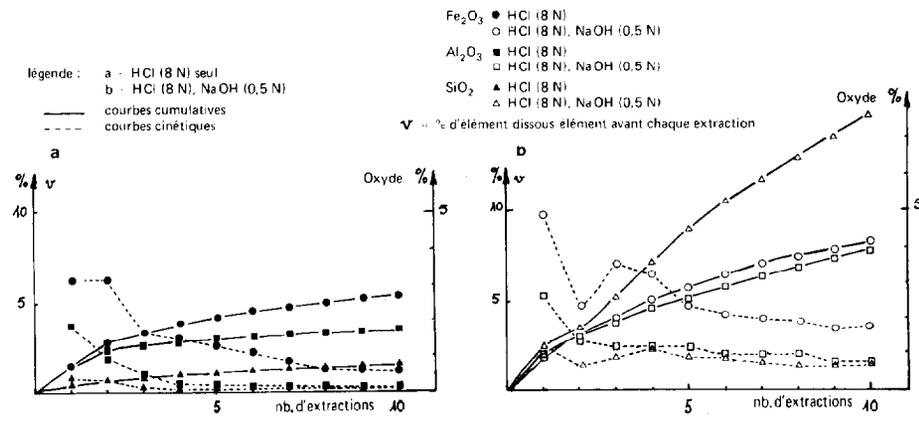


FIG. 12. — Courbes de dissolution (fer, silice, alumine) d'une beidellite ferrifère (255), sous l'effet acide seul ou acide - base alterné ;

augmentation encore très sensible de la vitesse de dissolution de la silice seule ; après la cinquième extraction, les vitesses deviennent faibles et presque constantes pour chacun des trois éléments. On remarque d'une part le comportement du fer et de l'alumine que l'on peut expliquer par leur situation voi-

sine dans les octaèdres du réseau argileux. Un certain retard dans le cas de la dissolution de la silice a déjà été interprété par COLMET DAAGE *et al.*, (1973) comme le fait d'une succession entre l'attaque de la couche octaédrique (Fe, Al) plus fragile, et celle de la couche tétraédrique (Si), plus stable.

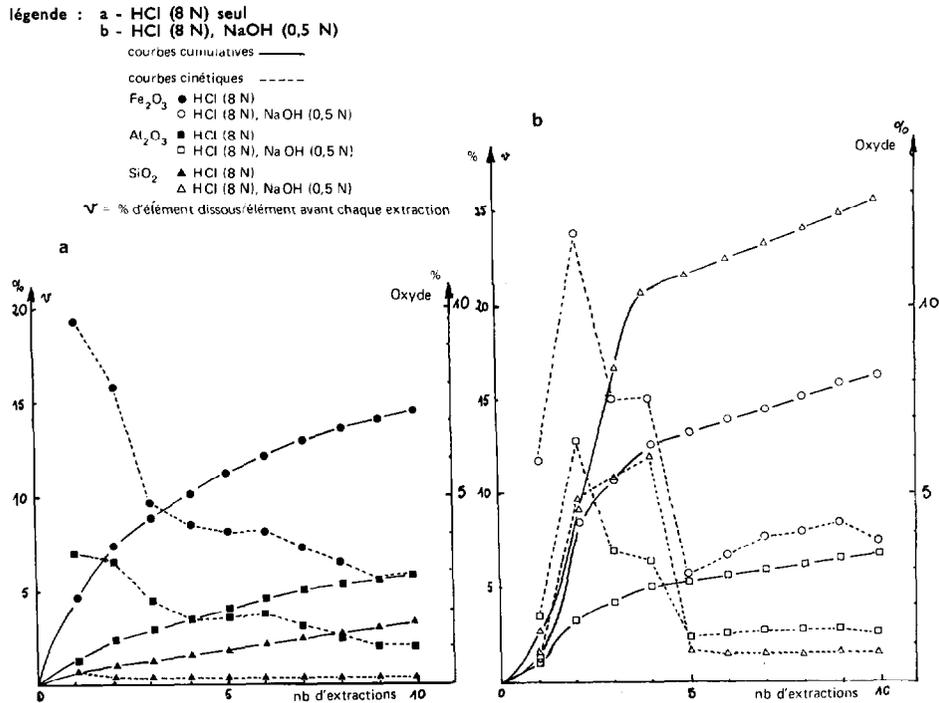


FIG. 13. — Courbes de dissolution (fer, silice, alumine) d'une nontronite (CAM. 61), sous l'effet d'acide seul, ou acide - base alterné ;

Le traitement par HCl à la concentration plus faible de 4N (fig. 14) sur les deux échantillons de smectites-ferrifères fait apparaître, en comparaison avec le traitement à HCl(8N), une très sensible diminution des produits alumineux ou ferrugineux facilement solubles. Ce fait écarte nettement l'interprétation comme substances amorphes des produits facilement solubles précédemment mis en évidence par le traitement à HCl(8N). Dans la beidellite ferrifère (n° 255), les courbes cinétiques du fer et de l'alumine sont presque linéaires et ne montrent tout au plus que des traces de produits amorphes.

Dans la nontronite (n° CAM. 61), la courbe cinétique de l'alumine est presque linéaire et régulièrement décroissante, ne manifestant pas de produit amorphe ; la courbe cinétique du fer, sigmoïde, (mais moins accentuée qu'avec HCl(8N) indique deux phases de solubilité du fer, celui-ci étant lié au réseau silicaté.

## 2 - Courbes d'allométrie et rapports moléculaires des produits dissous

L'interprétation des courbes cinétiques peut être aussi précisée par l'utilisation de courbes d'allométrie

(LAMOUREUX et QUANTIN, 1973). Nous avons appliqué cette méthode aux deux exemples précédents dans le cas du traitement par HCl(8N) et NaOH(0,5N), (fig. 15).

— Echantillon n° 255 : La courbe d'allométrie de la dissolution du fer et de l'alumine est quasi linéaire au cours des deux premières extractions, puis du cinquième au dixième traitement ; une anomalie importante se dessine à la troisième et à la quatrième extraction. Ceci s'interprète de la manière suivante : le fer et l'alumine se dissolvent avec une proportionnalité à peu près constante au cours des deux premiers traitements, puis au delà du cinquième, mais avec une certaine distortion aux troisième et quatrième. Une similitude de comportement peut être aussi établie entre la silice d'une part, le fer et l'alumine d'autre part, au cours des deux premières dissolutions, puis de la cinquième à la neuvième.

— Echantillon n° CAM. 61 : La courbe d'allométrie fer-alumine est quasi rectiligne ; il en résulte que le comportement à la dissolution de ces deux éléments est régulièrement semblable. Par contre les couples fer-silice, ou alumine-silice, suivent des courbes irréguli-

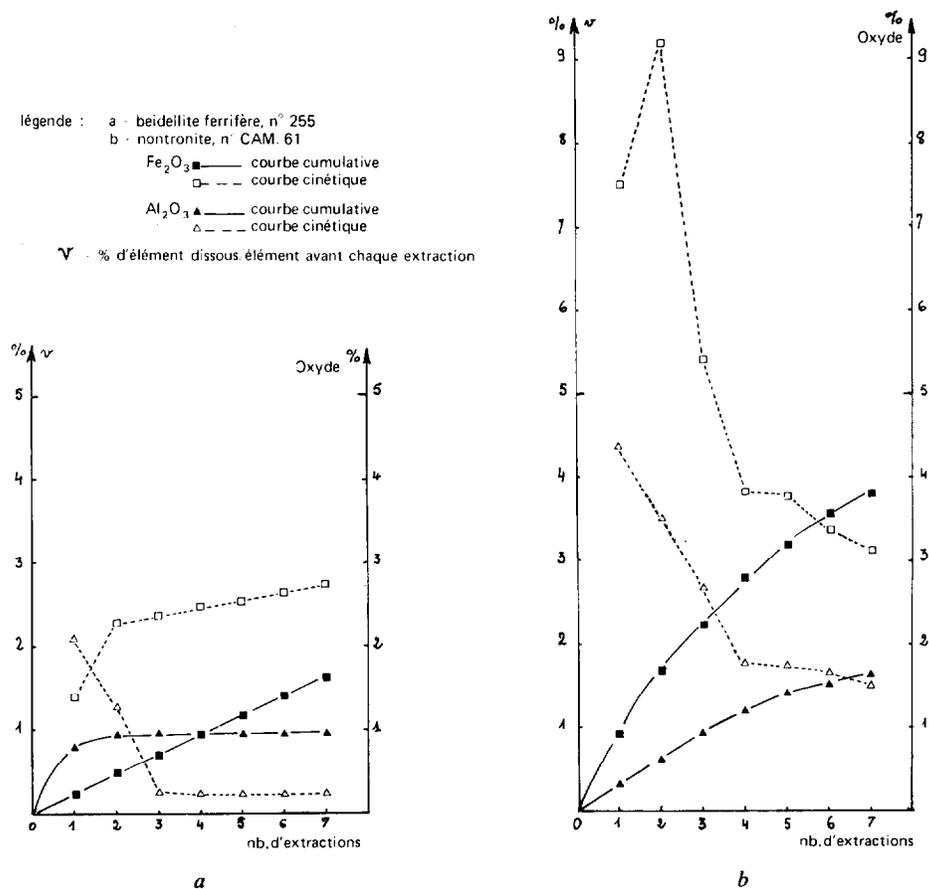


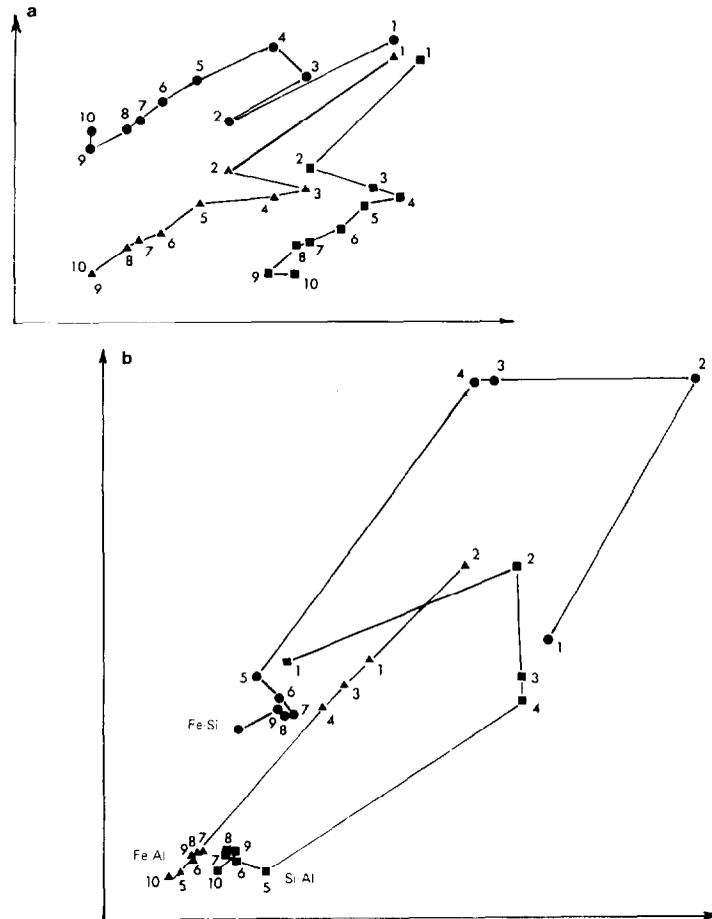
FIG. 14. — Courbes de dissolution par HCl (4 N), de deux échantillons de smectites-ferrifères.

lières et montrent un comportement différent de la silice en regard de celui du fer et de l'alumine.

La comparaison de l'évolution des rapports moléculaires des trois éléments dissous (tableau n° 1) avec les courbes d'allométrie (fig. 14) montre une bonne correspondance de ces données. Le rapport Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est régulièrement constant (sauf une petite anomalie pour l'échantillon n° 255 à la troisième et à la quatrième extraction). Par contre les rapports SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et SiO<sub>2</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sont très irréguliers ; ils s'accroissent très fortement de la première à la quatrième extraction, surtout dans l'échantillon CAM. 61, puis se stabilisent à une valeur élevée ; ceci montre que la silice devient progressivement plus soluble que le fer et l'alumine jusqu'à une valeur relativement constante.

### 3 - Effets minéralogiques des traitements, d'après la diffraction de rayons X

Sur les diagrammes de diffraction X (fig. 16 et 17), l'effet des traitements est très sensible sur la raie basale de la smectite ferrifère (vers 15 Å). L'acide seul (HCl8N), en dissolvant le fer et l'aluminium, cause un affaiblissement de la diffraction, net sur la beidellite ferrifère (fig. 16), et encore plus fort sur la nontronite (fig. 17). Le traitement acido-basique, en extrayant fer, silice et alumine, fait disparaître presque totalement la raie basale à 15 Å ; ce qui montre bien l'altération du réseau silicaté. Pour vérifier ce fait, nous avons par ailleurs traité le résidu de la nontronite par différents cations : Ca, Mg, K et Na, sans parvenir à faire réapparaître la raie basale de diffraction. Le même phénomène a été très souvent constaté sur des



légende : a - beidelite ferrifère, n° 255  
 b - nontronite, n° CAM. 61  
 nombre d'extractions - chiffres de 1 à 10  
 coordonnées = valeurs en logarithme des oxydes dissouts, par  
 couples d'éléments : fer-silice, fer-alumine et silice-alumine ;  
 le premier nommé est porté en abscisse et le deuxième en  
 ordonnée.  
 $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  ●  
 $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$  ▲  
 $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$  ■

FIG. 15. — Courbes d'allométrie des éléments dissouts de deux smectites ferrifères.

TABLEAU I

Rapports moléculaires des différents extraits

Numéro échantillon	Nombre extraits	SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub> /Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
255	0	4,49	13,40	2,98
	1	1,72	3,00	1,58
	2	2,74	3,95	1,67
	3	3,40	3,70	0,99
	4	4,17	5,15	1,12
	5	3,50	6,10	1,56
	6	3,85	6,65	1,56
	7	3,42	6,10	1,62
	8	3,36	6,25	1,69
	9	3,64	6,65	1,64
10	4,20	7,15	1,64	
CAM 61	0	8,37	9,60	1,16
	1	1,93	1,25	0,64
	2	6,25	3,60	0,58
	3	13,65	9,50	0,68
	4	16,00	10,90	0,68
	5	6,65	4,50	0,67
	6	5,10	3,30	0,64
	7	4,40	2,80	0,65
	8	4,40	3,05	0,69
	9	4,64	3,30	0,71
10	4,70	3,50	0,75	

argiles ferrifères provenant de l'altération de roches basiques des Nouvelles-Hébrides.

b - traitement acido-basique à HCl(4N) et à diverses concentrations de NaOH (de 0,5 à 0,05 N)

Le traitement précédent de smectites ferrifères a montré l'effet excessif de la soude à une concentration de 0,5N sur la vitesse de dissolution de l'argile. Nous avons étudié sur une autre smectite ferrifère, particulièrement très soluble (échantillon n° 2612), l'effet de la variation de la concentration du réactif alcalin pour une valeur constante de la concentration de l'acide chlorhydrique (4N).

Sur l'échantillon traité, la variation de l'effet de dissolution avec NaOH(0,5N) constant et HCl à deux concentrations (8N et 4N) est peu sensible sur la forme des courbes cumulatives (fig. 18). La dégradation du réseau argileux (fig. 19) est encore plus importante que dans les exemples précédents (fig. 16 et 17) : la raie basale de diffraction de rayons X à 14,6 Å disparaît totalement ; la raie à 4,45 Å s'élargit et il apparaît des pics de diffraction caractérisant un plagioclase.

Pour diminuer très sensiblement l'effet dégradant de la soude (à 0,5N) sur le réseau argileux, il faut

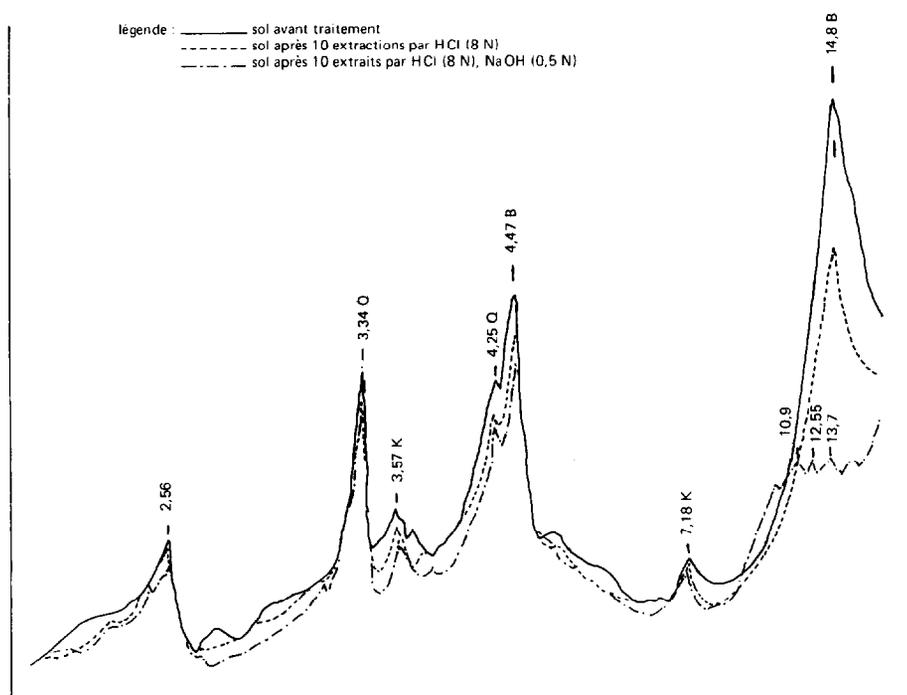
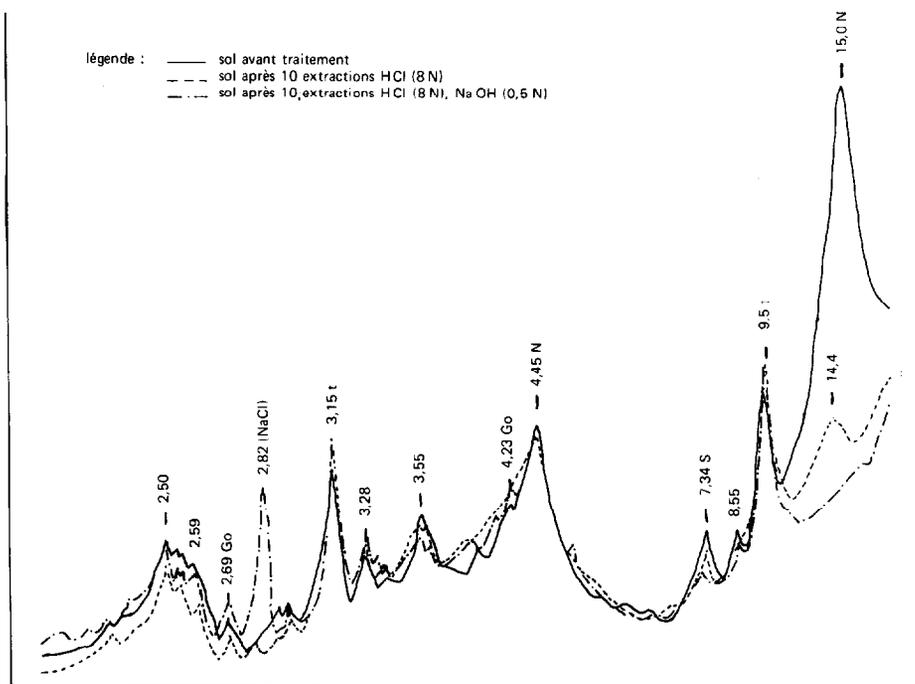


FIG. 16. — Diffractogramme de rayons X (Co) sur une beidellite ferrifère (255), avant et après traitement.

FIG. 17. — Diffractogramme de rayons X (Co) sur une nontroinite (CAM. 61), avant et après traitement.



diminuer la concentration du réactif jusqu'à 0,05N. Il en résulte une forte décroissance des produits siliceux très facilement solubles au cours des deux ou trois premières extractions, laissant ainsi subsister moins d'incertitude quant à la bonne cristallinité de l'argile (pourtant bien évidente sur le diagramme de diffraction X). Cependant la dissolution de l'alumine et du fer demeure inchangée ; ce qui indiquerait un effet encore trop fort du réactif acide (HCl à 4N). La détermination minéralogique des résidus d'extraction obtenus avec une soude à faible concentration n'étant pas achevée, il ne nous est pas encore possible d'interpréter complètement ce dernier cas ; il est prévisible que la dégradation du réseau argileux a été nettement diminuée.

### 3.3. Traitement d'andosols

Pour montrer que les substances amorphes sont très solubles quelle que soit la concentration utilisée de l'un ou de l'autre réactif acide ou basique, nous avons choisi de traiter deux andosols des Nouvelles-Hébrides : l'un est un andosol saturé et riche en silice ; l'autre est un andosol désaturé, perhydraté et riche en hydroxydes de fer et d'alumine (QUANTIN, 1972).

#### 3.3.1. VARIATION DE LA CONCENTRATION D'HCL À 8N ET 4N

##### a - andosols saturé (échantillon n° 2431)

La comparaison des traitements, avec NaOH(0,5N) et deux concentrations d'HCl à 8N et 4N, à l'aide de courbes cumulatives (fig. 20), montre que la dissolution du fer et de l'alumine est la même dans les deux cas ; mais la quantité de silice facilement soluble s'accroît sensiblement quand on diminue la concentration de l'acide de 8N à 4N. Ce résultat, a priori surprenant, a été vérifié plusieurs fois et sur plusieurs échantillons analogues. Il peut s'interpréter selon l'hypothèse suivante : l'échantillon considéré contient de la silice libre et non cristallisée qui est partiellement insolubilisée sous l'effet de l'acide le plus concentré. Un contrôle minéralogique du produit résiduel (fig. 21), met en évidence la dissolution des substances amorphes et l'accroissement relatif des minéraux primaires (plagioclases, pyroxènes, olivine et magnétite).

##### b - andosol désaturé-perhydraté (échantillon n° 2652)

La comparaison des courbes cumulatives de dissolution aux deux traitements (fig. 22), montre que la mobilité de la silice est peu modifiée, quand on di-

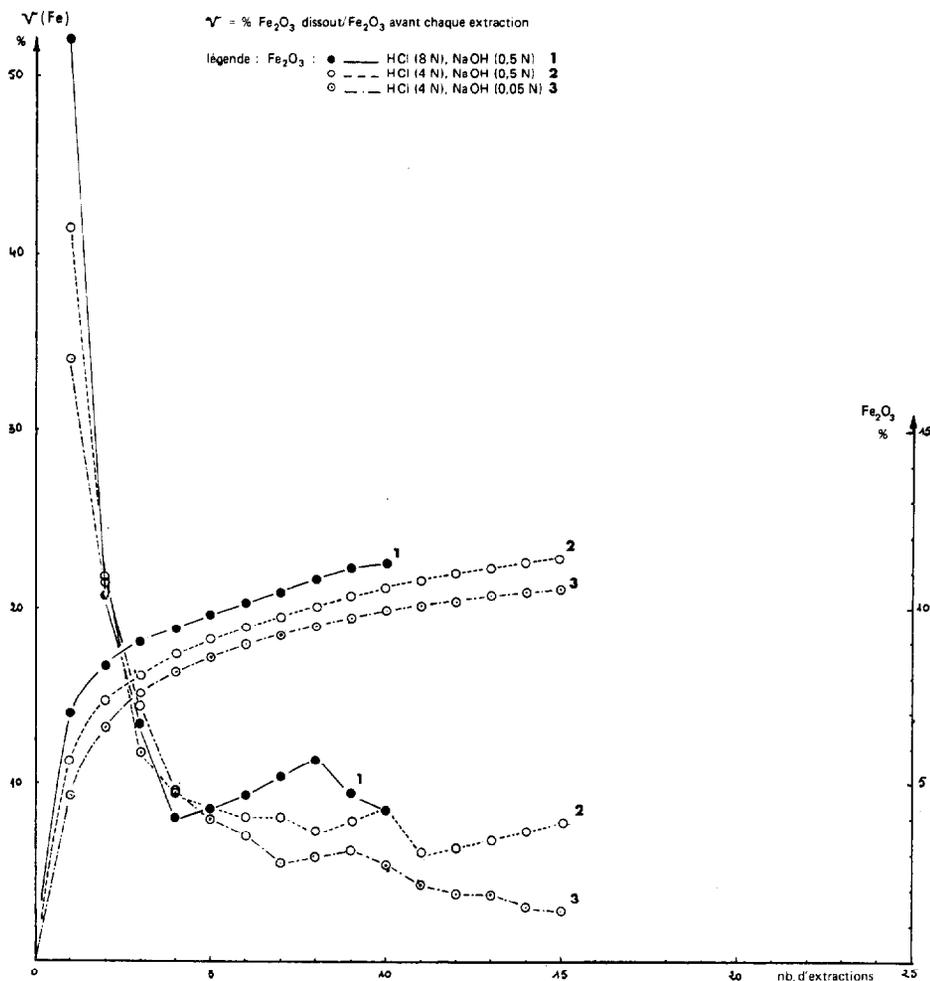


FIG. 18a. — Courbes de dissolution du fer d'une smectite-ferrière (2 612).

minue la concentration de l'acide de 8N à 4N. Par contre la dissolution du fer et de l'alumine est très légèrement diminuée ; mais la forme de la courbe reste semblable et l'interprétation peu différente. Un contrôle minéralogique (fig. 23) fait ressortir la dissolution des substances amorphes par HCl(4N) et NaOH(0,5N) et l'accroissement relatif de minéraux primaires (plagioclases, pyroxènes et magnétite) et d'un peu d'oxydes et hydroxydes de fer et d'alumine (hématite et gibbsite). La moindre dissolution du fer et de l'alumine par HCl(4N) consiste en une attaque plus ménagée de la magnétite, de l'hématite et de la gibbsite.

Dans les deux échantillons d'andosols traités, la

différence de concentration de l'acide, ne s'est pas traduite par une modification de la vitesse de dissolution des substances amorphes.

### 3.3.2. VARIATION DE LA CONCENTRATION DE NaOH, DE 0,5 À 0,05 N

#### a - andosol saturé (échantillon n° 2433)

La comparaison des courbes cumulatives d'extraction (fig. 24) avec HCl(4N) et diverses concentrations de NaOH (à 0,5, 0,25, 0,1, 0,05 N) montre une très nette stabilité de la dissolution du fer et de l'alumine. Par contre la silice devient peu à peu moins soluble ; mais elle le demeure cependant en quantité importante.

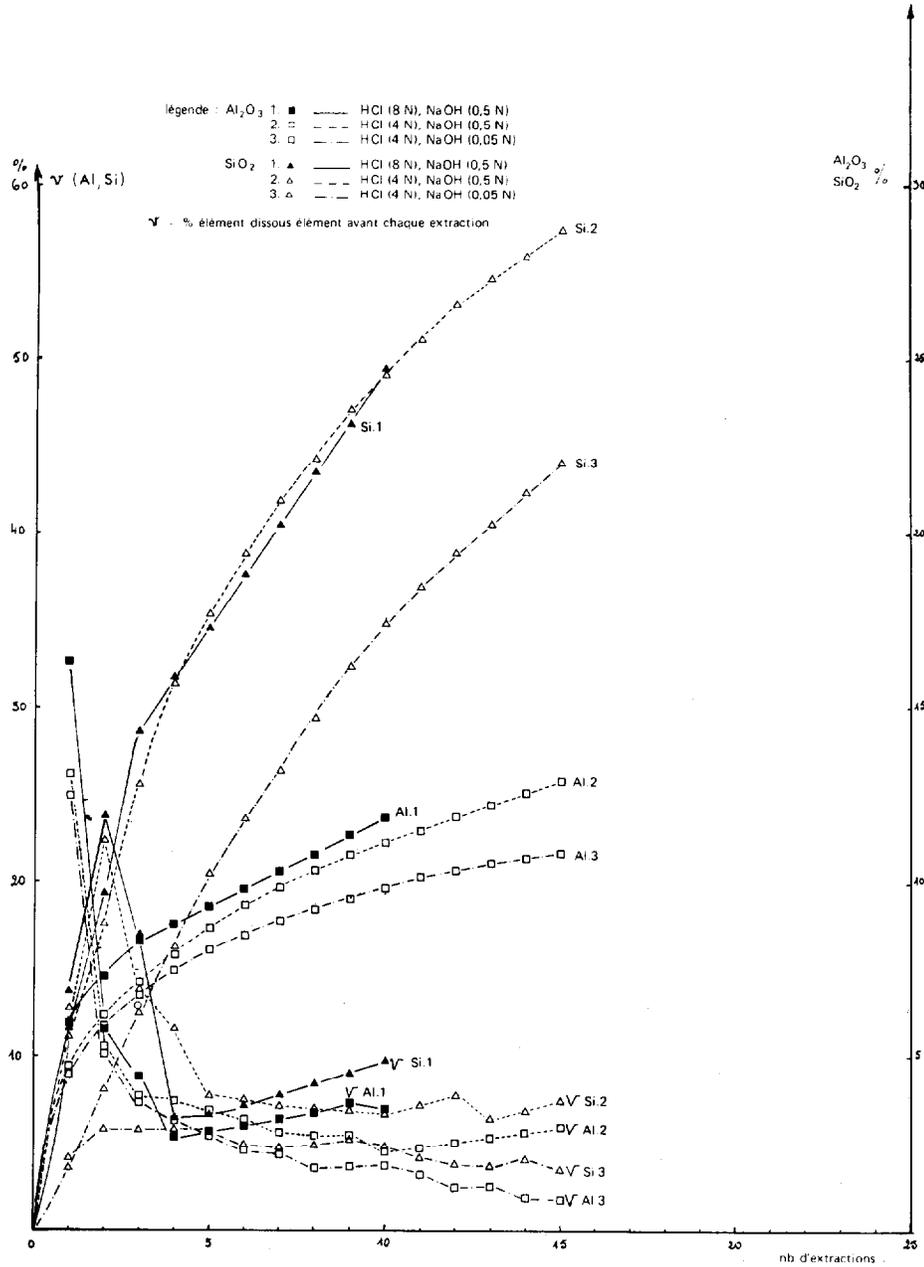


FIG. 18b. — Courbes de dissolution de l'alumine et de la silice, d'une smectite-ferrière (2 612).

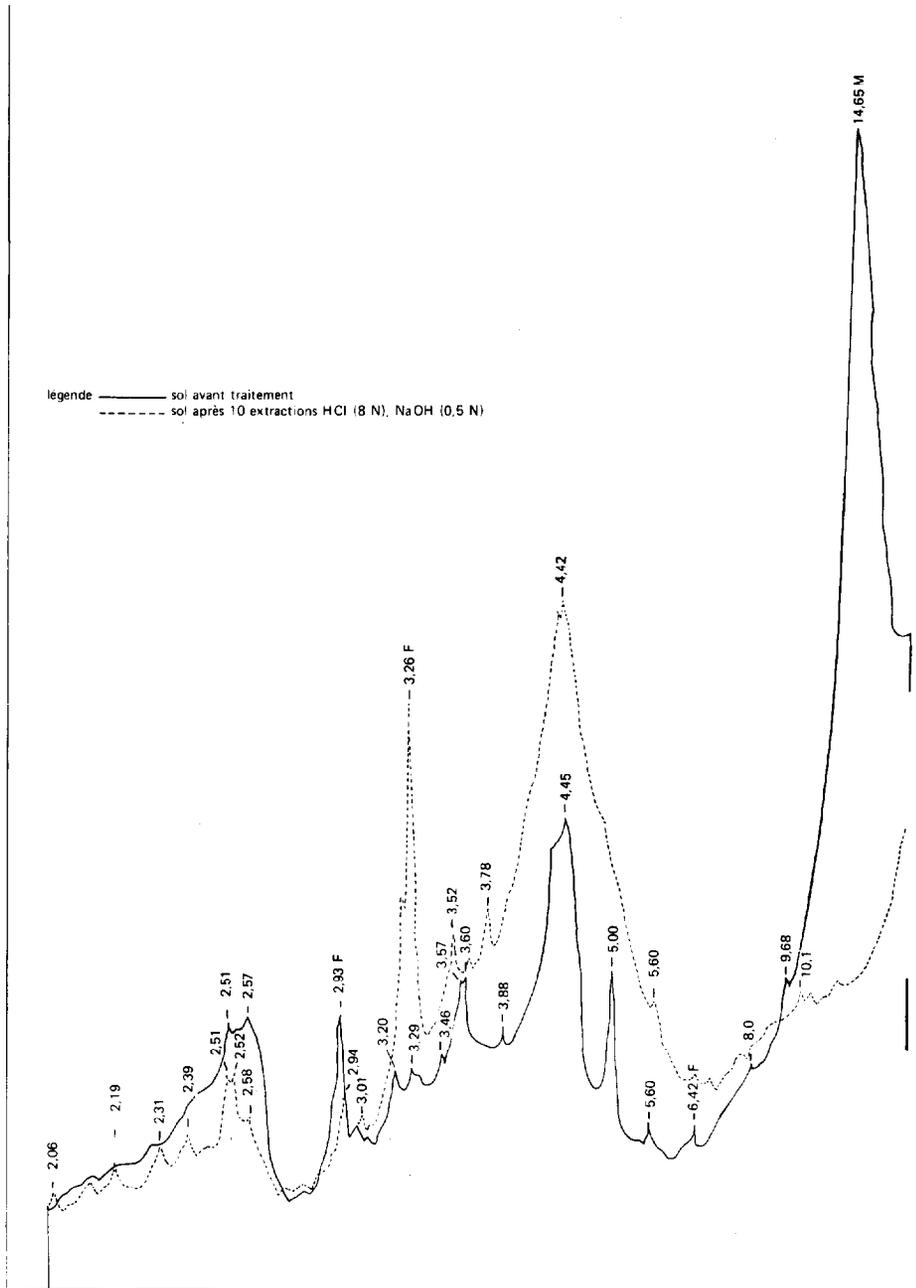


FIG. 19. — Diffractogramme de rayons X (Co) sur une smectite-ferrifère (2 612), avant et après traitement.

#### b - andosol désaturé-perhydraté (échantillon n° 2332)

Nous avons choisi un échantillon riche en imogolite. La comparaison des courbes cumulatives d'extraction (fig. 25) avec diverses concentrations de NaOH, montre une très nette stabilité de la dissolution de la silice et du fer. Il en est de même pour l'alumine jusqu'à 0,1N ; cependant, à partir de 0,05N, la dissolution de l'alumine diminue sensiblement ; mais elle demeure encore très élevée.

Le contrôle minéralogique n'a pas encore été fait sur les produits résiduels de cet essai de variation de la concentration de la soude. Cependant l'interprétation des courbes est assez nette pour faire ressortir qu'il n'y a pas de modification importante de la dissolution des substances amorphes dans les andosols par simple variation de la concentration du réactif alcalin de 0,5 à 0,05N. Une légère diminution de la fraction facilement soluble peut être cependant notée concernant la silice dans les andosols siliceux ou l'alumine dans les andosols alumineux.

## IV. DISCUSSION

Les rappels bibliographiques, puis l'exposé de quelques uns de nos derniers résultats concernant l'utilisation de la méthode de Ségalen, nous engagent tout d'abord à montrer l'intérêt de l'adaptation de la méthodologie aux problèmes posés, ensuite à essayer de dégager une interprétation minéralogique ou pédogénétique de quelques uns des faits analysés.

### 4.1. Méthodologie

#### 4.1.1. INTERPRÉTATION DES RÉSULTATS

Dans une note précédente (LAMOUREUX et QUANTIN, 1973) nous avons montré comment il était possible de mieux préciser éventuellement la représentation et l'interprétation des résultats. Dans cette étude nous avons utilisé et complété cette méthode. La comparaison des courbes cumulatives des produits dissous avec des courbes cinétiques a permis dans certains cas difficiles, courbes à changement de pente progressif par exemple (fig. 6), de préciser la limite de la dissolution entre les substances amorphes et cristallisées. Les courbes cinétiques, plus expressives, permettent de

suivre avec plus d'acuité l'évolution du processus de dissolution ; ceci est apparu à nouveau nettement dans l'analyse de l'attaque de smectites ferrifères (fig. 12 et 13). Nous avons montré aussi l'intérêt de courbes d'allométrie (fig. 15), utilisées par ailleurs fréquemment en biométrie, pour mettre en évidence les relations de comportement entre couples d'éléments dissous, par exemple : fer-silice, alumine-silice ou fer-alumine. Ces courbes permettent de mieux relier les données à une interprétation géochimique ou minéralogique de la dissolution ; ainsi nous avons montré les relations très nettes entre la forme de ces courbes et l'évolution des différents rapports moléculaires  $\frac{\text{SiO}_2}{\text{Al}_2\text{O}_3}$ ,  $\frac{\text{SiO}_2}{\text{Fe}_2\text{O}_3}$ ,  $\frac{\text{Al}_2\text{O}_3}{\text{Fe}_2\text{O}_3}$  des produits d'extraction. Enfin, comme l'avaient fait précédemment SÉGALEN *et al.* (1972), COLMET-DAAGE *et al.* (1973), nous avons constaté l'évolution minéralogique des sols ou des minéraux sous l'effet des traitements ; ce qui nous a permis de préciser encore l'interprétation des courbes.

#### 4.1.2. VARIATION DANS LA CONCENTRATION DES RÉACTIFS ACIDO-BASIQUES

Dans le cas de certains minéraux bien cristallisés : magnétite ou smectites ferrifères par exemple, ou cryptocristallins : goethite adsorbée sur les argiles par exemple, minéraux trop facilement solubles dans les réactifs HCl(8N) et NaOH(0,5N), nous avons pensé qu'il convenait de réduire la concentration de ces réactifs. Nous avons surtout comparé les effets de l'acide chlorhydrique aux concentrations de 8N et de 4N, en vue de préciser un seuil de vitesse de dissolution pour le fer et l'alumine entre l'état amorphe et l'état cristallin facilement soluble. Puis pour mieux distinguer les argiles très solubles des allophanes, nous avons entrepris de comparer les effets de la soude à différentes concentrations de 0,5 à 0,05N.

#### a - Comparaison de l'effet de HCl à 8N et à 4N

Cette méthode, que nous utilisons depuis déjà deux ans, avait été présentée précédemment (LAMOUREUX et QUANTIN, 1973). Elle a permis de mettre en évidence trois phases de dissolution des oxydes et hydroxydes de fer : la première bien cristallisée et très lentement soluble dans l'acide à la concentration 8N ; la seconde soit bien cristallisée, soit cryptocristalline, mais facilement soluble dans l'acide 4N ; la troisième enfin, mal cristallisée ou amorphe, toujours très rapidement soluble, que la concentration de l'acide soit à 8N ou à 4N.

Ainsi nous avons pu montrer (fig. 1 et 2) qu'une forme fine de la goéthite quoique bien cristallisée, est facilement soluble dans l'acide 8N et ne l'est plus dans l'acide 4N ; il en a été de même pour la magnétite (fig. 7 et 8), la goéthite cryptocristalline (fig. 7 et 9) et l'hématite cryptocristalline (fig. 6), par exemple.

Dans le cas des argiles ferrifères, la même méthode

a parfois donné des résultats significatifs : par exemple sur une beidellite ferrifère et une nontronite (fig. 14) ; en d'autres cas (fig. 18 et 19) il n'apparaît aucune différence.

Dans le cas des andosols (fig. 20 à 23) la dissolution des hydroxydes de fer n'est pas modifiée par la concentration du réactif acide, sauf dans le cas particulier

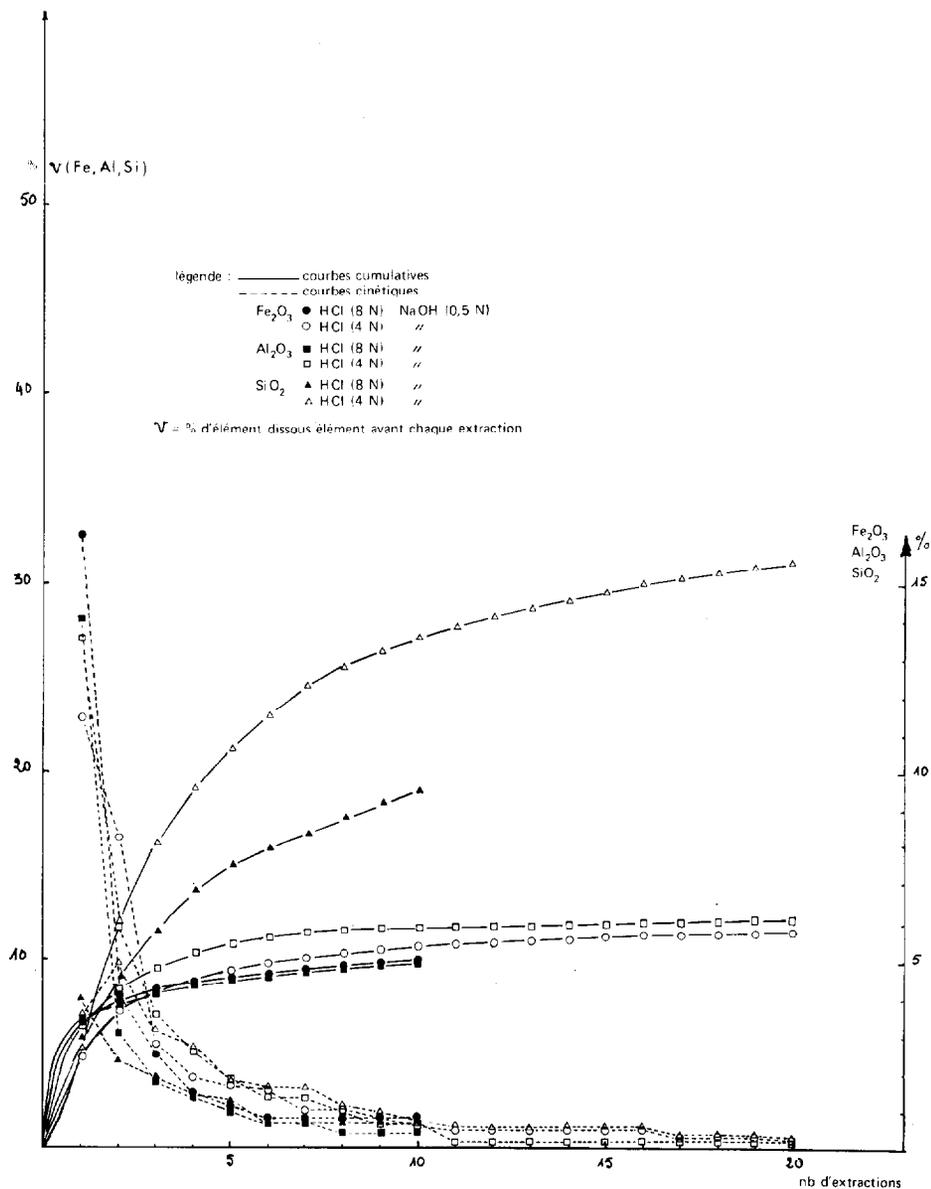


FIG. 20. — Courbes de dissolution d'andosol à allophane-siliceuse (2 431 = horizon A).

où le sol contient un peu de magnétite. Il en est généralement de même pour l'alumine, sauf aussi dans le cas particulier des andosols alumineux contenant un peu de gibbsite fine. Il en est encore de même pour la silice provenant des allophanes, notamment dans les andosols désaturés et alumineux. Par contre dans certains andosols saturés et très siliceux, cette méthode a fait apparaître une forme de silice plus soluble dans l'attaque acido-basique, quand la concentration de l'acide est à 4N ; il y aurait ici insolubilisation de cette forme de silice par un acide trop concentré (8N).

b - comparaison de l'effet de NaOH à 0,5, 0,25, 0,1 et 0,05 N

Partant des faits précédents, nous avons constamment utilisé une concentration relativement modérée

de l'acide chlorhydrique à 4N, et nous avons comparé les effets de la soude à diverses concentrations de 0,5 à 0,05N. Nous n'avons donné précédemment que les résultats obtenus sur quatre échantillons d'argile très soluble : halloysite et smectite ferrifère, et d'andosol : saturé et siliceux, désaturé et alumineux à imogolite. Dans la même série méthodologique nous avons utilisé d'autres argiles, kaolinite bien cristallisée, métahalloysite pure, nontronite, etc.

Des premiers résultats de cette étude, encore en cours, il ressort les faits suivants :

Bien sûr, la kaolinite demeure très lentement soluble. La diminution de la concentration de la soude abaisse sensiblement la vitesse de dissolution de la métahalloysite et de l'halloysite. Dans ce dernier cas (fig. 10) on parvient à une courbe cumulative linéaire,

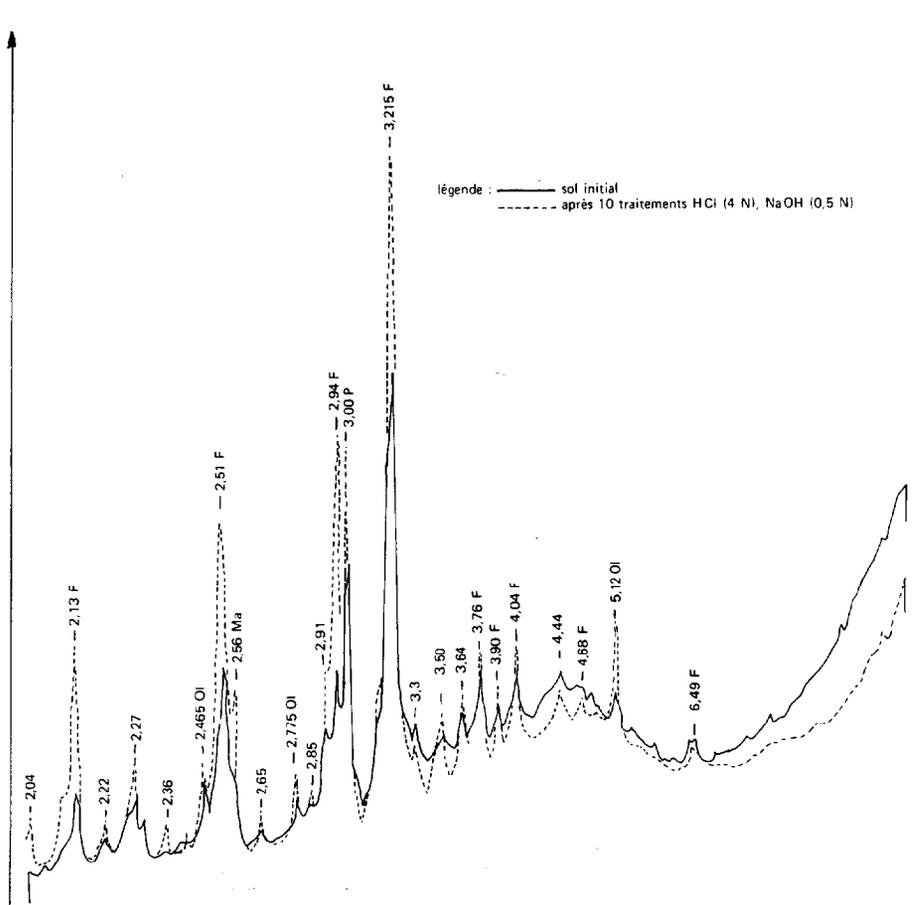


FIG. 21. — Diffractogramme de rayons X (Co) sur un andosol à allophane-siliceuse (2431), avant et après traitement.

c'est-à-dire une vitesse réduite et constante de dissolution à partir d'une concentration à 0,1N de la soude ; il sera donc possible de mieux distinguer dans des mélanges à allophane et à halloysite (sols bruns-andiques par exemple) la part des éléments dissous revenant à l'allophane et aux hydroxydes amorphes, et celle que l'on peut attribuer à l'halloysite.

Dans le cas des smectites ferrifères étudiées, nous ne sommes pas parvenus à une solution satisfaisante. La nontronite utilisée (CAM. 61) a fourni des résultats irréguliers, en raison de sa tendance à se disperser trop facilement quand on diminue la concentration de la soude. La smectite très soluble (2612, fig. 18) montre une diminution sensible de la silice extractible à partir de la concentration 0,05N de la soude ; mais les hydroxydes de fer et d'alumine, dont la dissolution dépend sans doute plus dans ce cas de la concentration du réactif acide, ne changent pas de comportement. Il reste donc à trouver un réactif encore plus sélectif pour certaines smectites ferrifères trop solubles.

Dans le cas des andosols (fig. 24 et 25) la réponse a été claire : dans les andosols désaturés (fig. 25) à imogolite, la dissolution du fer et de l'alumine n'est pas changée par l'abaissement de la concentration de la soude ; mais l'alumine à partir de 0,05N devient un peu moins facilement soluble ; il y aurait un peu d'hydroxyde d'alumine à l'état cryptocristallin. Dans les andosols saturés et siliceux (fig. 24) la susceptibilité à la dissolution du fer et de l'alumine demeure inchangée ; par contre la silice devient peu à peu moins soluble, comme dans le cas des smectites ferrifères ; il y aurait ici une forme cryptocristalline de silice.

#### 4.1.3. EFFET DE L'ACIDE (HCl 8N) SEUL

Quelques comparaisons ont été faites sur l'effet de l'attaque acide seule et de l'attaque acido-basique, avec comme constante l'acide chlorhydrique à la concentration 8N.

Dans le cas des hydroxydes de fer seuls, par exemple de la goethite (fig. 1 et 2), il n'a pas été observé de différence nettement significative. En effet la dissolution du fer ne se produit dans ce cas que pendant l'attaque acide.

Dans le cas d'argiles ferrifères (fig. 12 et 13), une différence importante apparaît, concernant les trois éléments dissous. En effet, l'attaque acide extrait les hydroxydes de fer et d'alumine provenant de la couche octaédrique ; tandis que l'attaque alcaline entraîne les éléments provenant de la couche tétraédrique surtout ; il s'en suit un accroissement important de la dissolution de la silice et de l'alumine.

Il faut donc tenir compte de la nature minéralogique des substances traitées dans l'interprétation des résultats, ou dans l'adaptation de la méthode de Ségalen.

## 4.2. Interprétation minéralogique et pédogénétique

### 4.2.1. OXYDES ET HYDROXYDES DE FER SEULS

#### a - *accroissement progressif de la vitesse de dissolution du fer*

L'accroissement progressif de la vitesse de dissolution du fer, au cours du traitement peut s'expliquer de deux manières :

— La diminution de la taille des minéraux, au cours de la dissolution, permet un accroissement de la surface de contact sol-réactif et entraîne donc une augmentation de la vitesse de dissolution. Cette hypothèse est supportée par les expériences de GOUT et SOUBIES (1972) montrant que le broyage de l'hématite accélère fortement sa susceptibilité à la dissolution, ou les nôtres faisant ressortir un effet analogue du broyage sur des concrétions ferrugineuses (fig. 3). Elle pourrait aussi s'appliquer au cas de sols à concrétions (échantillon n° 3805 : LAMOUREUX et QUANTIN, 1973). On expliquerait ainsi que plus les sols sont jeunes et les minéraux récemment cristallisés et plus fins, plus aussi ils sont facilement solubles ; c'est le cas notamment de l'évolution de la goethite dans un profil (fig. 1).

— La différenciation de l'état cristallin dans une concrétion ou une pseudo-particule a été aussi invoquée par NALOVIC et HUMBEL (1971), puis reprise par NALOVIC et QUANTIN (1972), LAMOUREUX et QUANTIN (1973), pour interpréter les courbes sigmoïdes de dissolution du fer. Après une attaque relativement lente de la zone corticale, mieux cristallisée, la dissolution s'accélère au contact de la zone interne moins bien ou plus finement cristallisée. L'interprétation d'une courbe de dissolution peut donc donner une idée de l'état cristallin et en même temps de l'évolution pédogénétique dans une concrétion ou une pseudo-particule ; cette évolution dépend de l'âge et des conditions du milieu de formation.

#### b - *Variation de la vitesse de dissolution avec la nature et la cristallinité des minéraux ferrugineux*

SÉGALEN (1968) est parti du principe qu'il y a une très grande différence de solubilité entre l'état cristallin des minéraux ferrugineux et l'état amorphe.

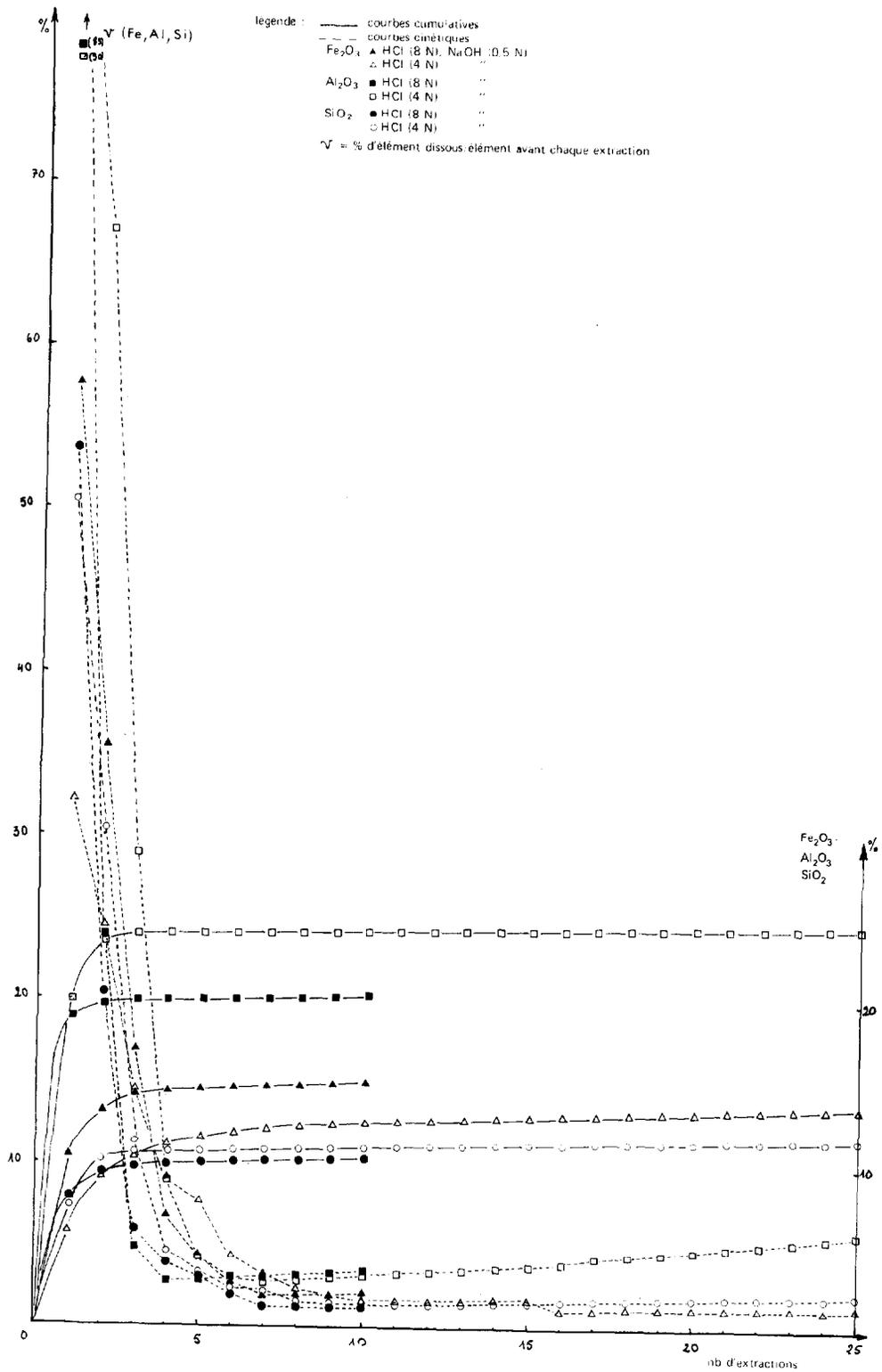


FIG. 22. — Courbes de dissolution d'andosol à allophane-alumineuse (4 652 = horizon B).

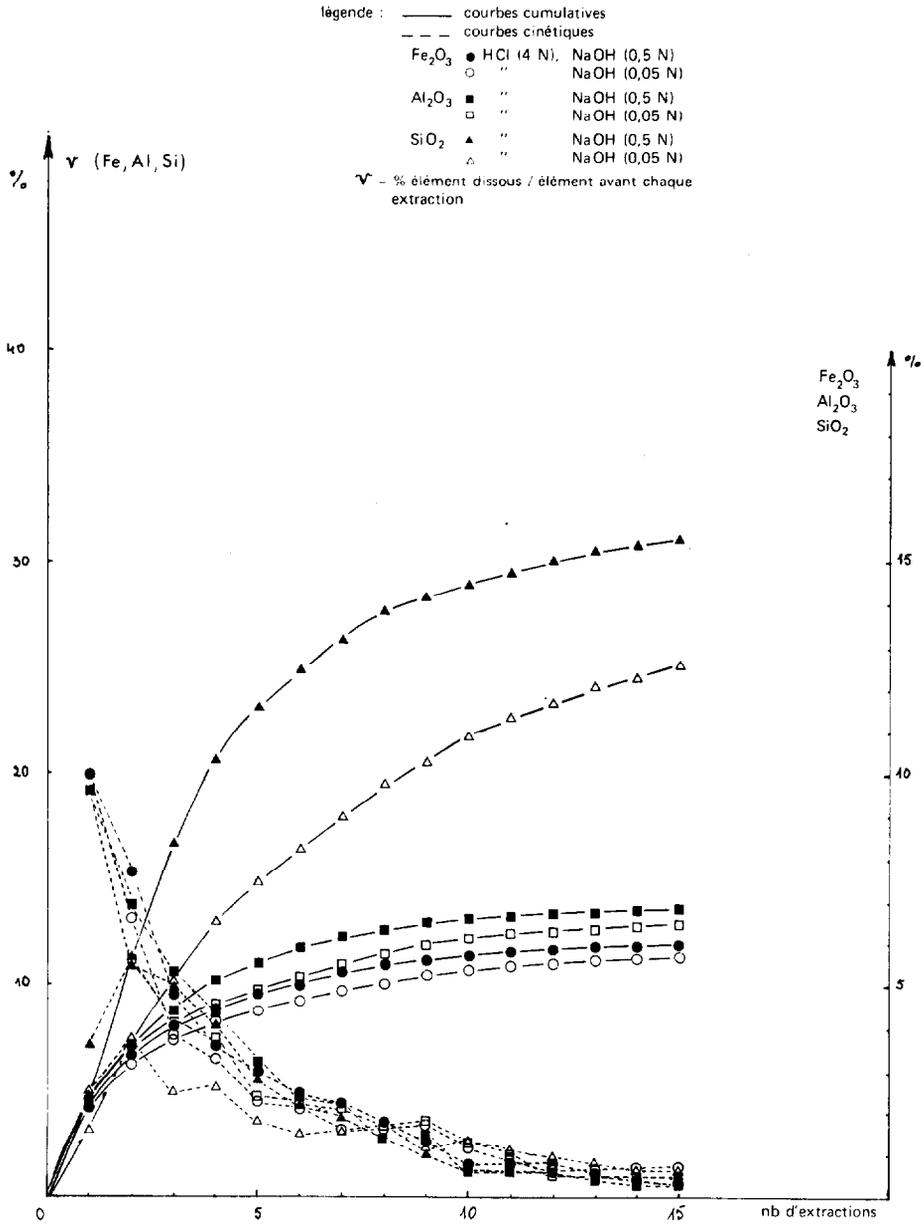


FIG. 24. — Courbes de dissolution d'andosol à allophane-siliceuse (2 433 = horizon B-C) ; effet de NaOH à 0,5 et 0,05 N.

Nous avons vu qu'il est nécessaire parfois de diminuer la concentration de l'acide utilisé pour mieux saisir cette différence. SÉGALEN *et al.* (1972) ont remarqué une variation importante de la vitesse de dissolution suivant la nature des espèces minérales, notamment dans le cas de la magnétite. NALOVIC et SÉGALEN (1972) constatent, du moins dans le cas étudié par eux, que l'hématite est plus soluble que la goéthite et l'interprètent comme une conséquence de la structure de ces minéraux. Peut-on penser seulement à une différence de comportement spécifique de chaque minéral ? Les faits présentés précédemment montrent que la taille et la « cristallinité » plus ou moins régulière des

minéraux doivent être aussi considérées comme des facteurs conditionnant la vitesse de la dissolution. Ainsi par exemple, l'hématite du minerai mauritanien est plus résistante à l'attaque acide que la goéthite de l'induration ferrugineuse du Cameroun. Par contre dans les concrétions des sols ferrugineux du Togo, l'hématite est plus soluble que la goéthite dans les sols bien drainés situés en haut de la toposéquence (fig. 4), tandis que dans les sols bruns hydromorphes (fig. 5) situés en bas, hématite et goéthite se dissolvent à une vitesse à peu près égale. Nous avons remarqué également que les formes cryptocristallines d'oxydes : hématite dans les sols rouges fersiallitiques du Liban,

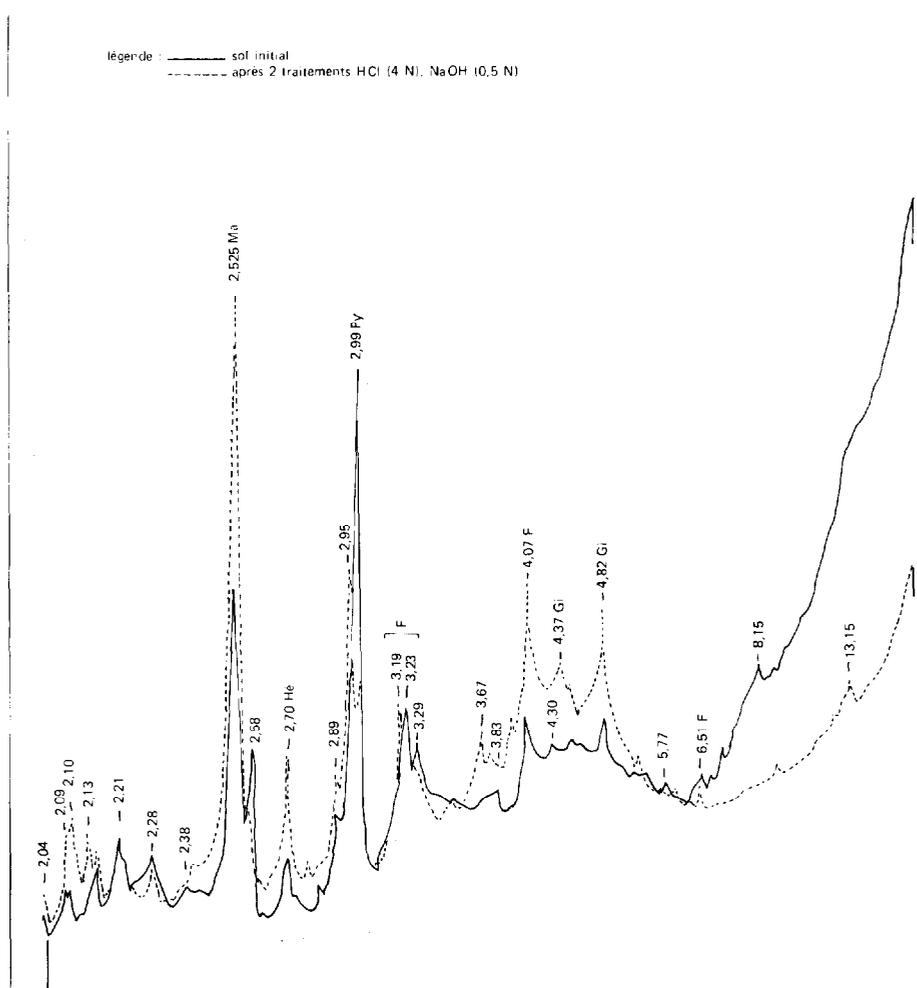


FIG. 23. — Diffractogramme de rayons X (Co) sur un andosol à allophane-alumineuse (4 652), avant et après traitement.

ou goethite dans les sols brun-rouge ferrallitiques des Nouvelles-Hébrides (fig. 8), sont très facilement solubles.

#### 4.2.2. OXYDES ET HYDROXYDES DE FER ADSORBÉS SUR LES ARGILES

Dans les deux exemples précédents concernant des formes cryptocristallines du fer : hématite des sols ferrallitiques rouges du Liban, goethite des sols ferrallitiques brun-rouge des Nouvelles-Hébrides, l'observation au microscope électronique a montré que les fins cristallites d'oxydes ou d'hydroxydes de fer sont adsorbés sur les phyllites argileuses. La diffraction de rayons X ne manifeste que des raies larges ou des bandes que l'on peut, après leur disparition sous l'effet du traitement acide (fig. 8), attribuer à un minéral, en l'occurrence par exemple à de la goethite. L'interprétation des courbes cinétiques de dissolution du fer par l'acide chlorhydrique à deux concentrations 8N et 4N (fig. 6 et 7) permet dans ce cas de confirmer l'état cryptocristallin des oxydes ou des hydroxydes de fer, de préciser leur détermination minéralogique, et de conduire à une hypothèse sur leur cristallogénèse : l'adsorption sur les minéraux argileux, en inhibant la croissance des cristaux, favorise le maintien à l'état cryptocristallin.

Cette hypothèse rejoint aussi celle de LAMOUROUX (1972); celui-ci prétend que dans les sols ferrallitiques du Liban, le produit ferrugineux de couleur rouge est en réalité constitué de fins cristallites d'hématite, « associés » aux argiles et en cours de « vieillissement ».

#### 4.2.3. MINÉRAUX ARGILEUX

L'analyse cinétique de la dissolution sous l'effet de réactifs acides et alcalins alternés, pourrait être utilisée comme un moyen complémentaire de détermination des minéraux argileux.

a - Les courbes de dissolution des éléments constituants d'une argile sont spécifiques de la famille minéralogique à laquelle elle appartient. Ainsi, il est facile de distinguer celle d'une kaolinite : linéaire et à faible pente, de celle d'une halloysite (fig. 10) : à forte pente initiale et à changement de pente progressif, ou d'une smectite ferrifère (fig. 12 et 13) : sigmoïde et à changement de pente irrégulier et variable selon la nature des éléments dissous, ou d'allophanes selon qu'elles sont siliceuses (fig. 20) ou alumineuses (fig. 22) : dans tous les cas la courbe d'allophane a une très forte pente (produit extrait en 1 ou 2 traitements) et un changement de pente brusque.

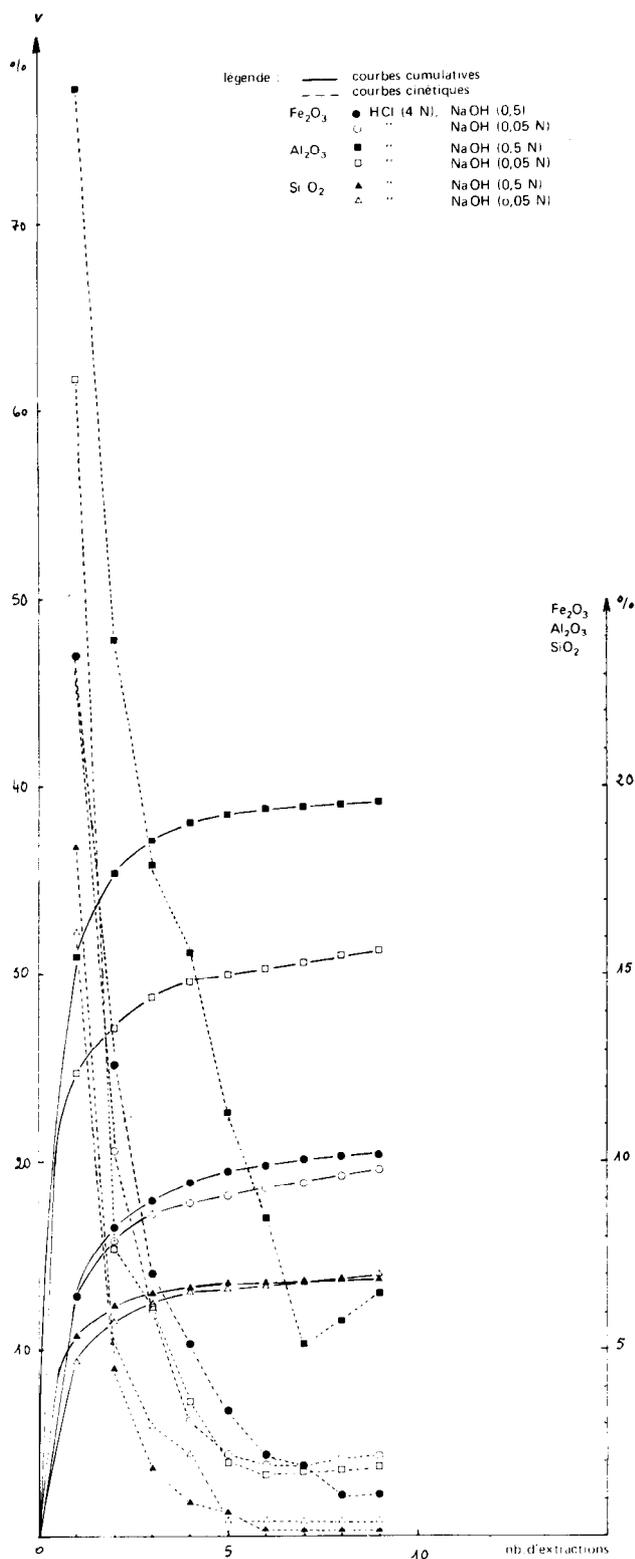


FIG. 25. — Courbes de dissolution d'andosol à imogolite et gibbsite (2 332 = horizon B) ; effet de NaOH à 0,5 et 0,05 N.  $v = \% \text{ d'élément dissous/élément avant chaque extraction.}$

*b* - Dans une même famille minéralogique, caractérisée par une composition chimique sensiblement constante, les courbes de dissolution mettent en évidence, une variation de l'état cristallin. C'est le cas notamment de la série kaolinite-métahalloysite-halloysite ; de l'argile la mieux ordonnée : la kaolinite, à la plus désordonnée et la plus hydratée : l'halloysite, on observe un accroissement très fort de la vitesse de dissolution ; la pente de la courbe cumulative s'accroît très fortement et en même temps la forme de la courbe se modifie, de linéaire devenant curviligne et à changement de pente progressif. La courbe cinétique de dissolution fait ainsi apparaître deux phases de dissolution dans l'halloysite : l'une rapidement, puis l'autre lentement soluble, et seulement une pour la kaolinite. De plus, elle met en évidence dans le cas de l'halloysite, une différence dans la cinétique de dissolution des deux éléments constituants, silice et alumine. La silice s'extrait tout d'abord relativement moins vite que l'alumine, puis progressivement plus vite. Cet effet différent de l'attaque acide et alcaline alternée déjà signalé par COLMET-DAAGE *et al.* (1973) s'atténue quand on diminue la concentration des réactifs ; cela s'explique par une solubilité différente de la silice constituant la couche tétraédrique et de l'alumine localisée dans la couche octaédrique, de chaque feuillet du silicate. Ainsi apparaît dans l'analyse cinétique, d'une part l'effet de la composition et de la structure du minéral, d'autre part, celui de sa cristallinité.

*c* - Dans le cas d'une famille minéralogique, celle des smectites ferrifères, caractérisée par une variation importante de la composition chimique, nous avons constaté une certaine parenté dans la forme des courbes de dissolution de leurs constituants : fer, silice et alumine. Les courbes cumulatives sont généralement sigmoïdes ; les courbes cinétiques sont irrégulières : d'abord croissantes, puis décroissantes et enfin constantes ou parfois périodiquement croissantes et décroissantes. Cependant l'analyse montre nettement une différence spécifique entre les argiles traitées : beidellite-ferrifère ou nontronite, par exemple (fig. 12 et 13). Ces différences font ressortir les variations dans la composition de ces argiles : la nontronite est plus riche en fer, ou dans leur stabilité et leur solubilité : la silice est moins soluble et le minéral est plus stable dans le cas de la beidellite, par exemple. Ici encore et plus nettement que dans le cas de l'halloysite, il apparaît que la dissolution de l'argile par une attaque acide et alcaline alternée n'est pas congruente : la cinétique d'extraction de la silice d'une part et des hydroxydes d'alumine et de fer d'autre part, est différente. Les courbes d'allométrie montrent nette-

ment une similitude de comportement du fer et de l'alumine dans le cas de la nontronite (fig. 15*b*). D'autre part, avec un certain retard par rapport au fer et à l'alumine, la vitesse de dissolution de la silice s'accroît relativement aux deux autres éléments tout d'abord, puis elle décroît et tend vers une constante. Ainsi apparaît à nouveau la différence dans la solubilité des divers éléments constituant l'argile et aussi dans leur localisation dans le réseau cristallin : soit la silice dans la couche tétraédrique, le fer et l'alumine dans la couche octaédrique du feuillet argileux.

Cette méthode, rappelons le, permet aussi dans le cas d'un sol de préciser la situation du fer, soit dans le réseau cristallin de smectites ferrifères, soit en dehors sous forme d'hydroxydes ou d'oxydes.

#### 4.2.4. INTERPRÉTATION PÉDOGÉNÉTIQUE

Réciproquement, une analyse cinétique approfondie (avec diverses variantes méthodologiques et contrôle minéralogique) de la dissolution des éléments majeurs constituant un minéral ou un sol, pourra mettre en lumière leur évolution au cours de la pédogenèse dans un profil ou dans une séquence de sol.

##### *a* - Evolution de la cristallinité

Rappelons, par exemple, la transformation des hydroxydes de fer dans un profil de sol ferritique formé sur péridotites (fig. 1). L'amélioration de la cristallinité au cours du vieillissement sous l'effet de la déshydratation, de bas en haut du profil, se traduit nettement par une diminution de la solubilité du fer et une modification de la courbe d'extraction. Il en sera de même pour le cas bien connu de l'évolution des argiles 1 : 1, de l'halloysite vers la métahalloysite, puis la kaolinite, dans les sols tropicaux formés sur des roches volcaniques basiques, soit dans un profil soit dans une chronoséquence allant des sols jeunes et saturés aux sols plus âgés et désaturés. La transformation de l'halloysite en une kaolinite de plus en plus ordonnée apparaît nettement dans l'évolution des courbes cinétiques de dissolution de la silice et de l'alumine. Il en sera encore de même quand on analysera le passage des andosols aux sols bruns tropicaux, ou des sols bruns aux sols ferrallitiques.

##### *b* - Microorganisations du sol

Dans le cas de concrétions ferrugineuses fines ou de pseudo-particules non broyées, par exemple, nous avons remarqué la forme sigmoïde des courbes cumulatives de dissolution du fer correspondant à une

accélération de la vitesse d'attaque du minéral après une ou deux extractions. Nous avons montré (NALOVIC ET QUANTIN, 1972), que cette variation correspond à une différence entre la zone corticale bien cristallisée et la zone interne moins bien cristallisée et plus soluble. Dans ce cas précis, un type de micro-organisation des hydroxydes de fer dans une pseudo-particule se traduit donc dans la forme des courbes de dissolution. On pourrait de même par cette méthode distinguer les formes d'hydroxydes de fer : cryptocristalline et adsorbée sur les argiles d'une part, bien cristallisée dans des concrétions ou des pseudo-particules d'autre part.

## CONCLUSIONS

Dans cette note, faisant suite aux travaux de SÉGALEN (*op. cités*), nous avons essayé d'adapter la méthode cinétique, acide et basique alternée, à des problèmes particulièrement délicats de détermination des constituants minéraux de sols variés. Il a d'abord été traité de la méthodologie. En faisant varier la concentration du réactif acide à 8 et à 4N, il a été mis en évidence trois phases d'hydroxydes et d'oxydes de fer : la première lentement soluble et bien cristallisée, la seconde rapidement soluble mais, soit bien cristallisée (magnétite), soit cryptocristalline (goethite), et la troisième très rapidement soluble (amorphes). En modifiant la concentration de la soude de 0,5 à 0,05N, un seuil de vitesse de dissolution est apparu plus nettement pour l'halloysite et certaines argiles 2 : 1 ferrifères (très solubles dans la méthode de référence), par rapport aux allophanes des andosols. Mais nous

ne sommes pas encore toujours parvenus à des résultats suffisants dans le cas de smectites ferrifères très solubles. D'autre part, en affinant l'analyse des résultats par la comparaison de diverses courbes : cumulatives, cinétiques, d'allométrie, avec les rapports moléculaires des éléments dissous ou les diffractogrammes X des produits résiduels, il a été possible de mieux suivre les effets de la dissolution sur les minéraux ou les sols traités. Ensuite nous avons abordé l'interprétation minéralogique et pédogénétique des courbes cinétiques de dissolution. Il est apparu notamment des courbes caractéristiques de certaines familles de minéraux ou de sols (comme l'avaient déjà montré COLMET-DAAGE, *et al.*, 1973) ; mais nous avons surtout montré que ces courbes pouvaient varier pour une même espèce minérale, par exemple d'hydroxyde ou d'oxyde de fer, suivant la taille des cristaux ou l'état cristallin du minéral. De là, nous avons pu déboucher sur des hypothèses pédogénétiques concernant par exemple l'évolution de la cristallinité d'un minéral dans un profil ou dans une chronoséquence, l'inhibition de la cristallisation du fer par les argiles, ou la micro-organisation des formes de cristallisation du fer dans une concrétion.

En conclusion, avec une certaine adaptation méthodologique selon les problèmes posés, la méthode cinétique de dissolution acide et alcaline de Ségalen devrait permettre une meilleure détermination des constituants minéraux des sols. Elle pourrait aussi ouvrir la voie à des recherches et à des hypothèses concernant l'évolution des minéraux au cours de la pédogenèse d'une part, la micro-organisation de ces constituants d'autre part.

*Manuscrit reçu au SCD le 6 mars 1974.*

## BIBLIOGRAPHIE

- COLMET-DAAGE (F.) *et al.*, 1973. — Etude des sols à allophane dérivés de matériaux volcaniques des Antilles et d'Amérique Latine à l'aide de techniques de dissolution différentielle. *Cah. ORSTOM sér. Pédol.* XI, 2, 97-120.
- GOUT (R.), SOUBIES (F.), 1972. — Sur le problème de la reconnaissance des oxydes de fer amorphes dans les sols. Centre ORSTOM, Adiopodoumé, 4 p. *multigr.*
- HERBILLON (A.), TRAN VINH AN (J.), 1964. — Etude de la fraction amorphe colloïdale de quelques sols tropicaux. *Congr. Int. Sc. Sol.* 8, 1964. Bucarest, vol. III : 1191-1201.
- HETIER (J.M.), JEANROY (E.), 1973. — Dissolution différentielle du fer, de la silice et de l'alumine par le réactif oxalate-dithionite et la soude diluée. *Pédologie*, Gand, XXIII, 2 : 85-99.
- LAMOUREUX (M.), 1972. — Etude des sols formés sur roches carbonatées. Pédogenèse fersiallitique au Liban. *Mém. ORSTOM* n° 56, Paris, 266 p.
- LAMOUREUX (M.), QUANTIN (P.), 1973. — Utilisation de courbes de vitesse de dissolution dans la méthode cinétique de SÉGALEN; *Cah. ORSTOM, sér. Pédol.*, XI, 1 : 3-14.
- LAMOUREUX (M.), SÉGALEN (P.), 1969. — Etude comparée des produits ferrugineux dans les sols rouges et bruns méditerranéens du Liban. *Sciences du Sol.* n° 1 : 63-75.
- LATHAM (M.), QUANTIN (P.), AUBERT (G.), 1972. — Mise au point sur la classification des sols de Nouvelle-Calédonie. *ORSTOM*, Nouméa, 44 p. *dactylo.*

- NALOVIC (Lj.), HUMBEL (F.X.), 1971. — Contribution à l'étude de la localisation des différentes formes de composés du fer au sein de quelques sols du Cameroun. *Cah. ORSTOM, sér. Pédol.*, IX, 3 : 271-306.
- NALOVIC (Lj.), QUANTIN (P.), 1972. — Evolution géochimique de quelques éléments majeurs et traces dans un sol ferrallitique-ferritique de Nouvelle-Calédonie issu de péridotites. Interprétation d'observations à l'aide de la microsonde de Castaing. *Cah. ORSTOM, sér. Pédol.*, X, 4 : 389-410.
- NALOVIC (Lj.), SEGALEN (P.), 1972. — Relation entre le fer et les éléments traces de transition dans un certain nombre de minéraux ferrifères. *Cah. ORSTOM, sér. Pédol.*, XI, 2 : 181-192.
- QUANTIN (P.), 1972. — Note sur la nature et la fertilité des sols sur cendres volcaniques provenant d'éruptions récentes dans l'Archipel des Nouvelles-Hébrides, 2<sup>e</sup> partie, andosols eutrophes et oligotrophes sur cendres basaltiques. *Cah. ORSTOM, sér. Pédol.*, X, 2 : 135-151.
- SEGALEN (P.), 1968. — Note sur une méthode de détermination des produits minéraux amorphes dans certains sols à hydroxydes tropicaux. *Cah. ORSTOM, sér. Pédol.*, VI, 1 : 105-126.
- SEGALEN (P.) et al., 1972. — Effet de méthodes d'extraction cinétique utilisées pour la détermination des produits ferrugineux sur quelques minéraux purs. *Cah. ORSTOM, sér. Pédol.*, X, 3 : 251-171.
- WADA (K.), YOSHINGA (N.), 1969. — The structure of imogolite. *Amer. Mineral.*, 54 : 50-71.