Effet de méthodes d'extraction cinétique utilisées pour la détermination des produits ferrugineux sur quelques minéraux purs

P. SÉGALEN, J.-F. PARROT, M.-N. ICHTERZ et P. VERDONI

Laboratoires de Pédologie et de Géologie Services Scientifiques Centraux de l'ORSTOM, Bondy

Résumé

Un certain nombre de techniques utilisées dans la détermination de différentes formes du fer dans les sols des zones intertropicales et méditerranéennes ont été appliquées à des minéraux ferrugineux extraits de roches et que l'on est susceptible de trouver dans les sols. Trois types de minéraux ont été essayés (silicates des roches plutoniques ou métamorphiques, minéraux argileux ferrifères, oxydes et hydroxydes de fer dont la magnétite). Trois types de réactifs ont été utilisés : une alternance d'attaque acide et basique ; une succession d'attaques à l'hydrosulfite de sodium ; un traitement à l'oxalate acide et potassium irradié par un rayonnement ultra violet.

Les échantillons ont été examinés avant, en cours et après traitement, par l'analyse chimique, des examens au microscope polarisant et par diffraction des rayons X.

Aucun des minéraux essayés n'a perdu la totalité de son fer, bien que les traitements essayés aient été appliqués de manière plus énergique qu'il n'est prévu dans l'étude des sols. Seuls les minéraux accessoires sont complètement éliminés.

Les diagrammes de diffraction X de la quasitotalité des minéraux sont peu altérés. La magnétite examinée a seule un comportement particulier.

L'ensemble des résultats obtenus permet de conclure que la présence de minéraux ferrugineux primaires en petite quantité dans un sol, n'est pas de nature à perturber les résultats fournis par les méthodes utilisées.

Cah. ORSTOM, sér. Pédol., vol. X, nº 3, 1972 : 251-271.

Abstract

Some techniques used in the determination of different forms of iron of mediterranean and tropical soils have been applied to some ferruginous rock extracted minerals which are liable to be encountered in soils. Three types of minerals have been tried (plutonics and metamorphics silicates, ferruginous clay minerals, oxides and hydroxide among which magnetite). Three types of reagents have been used: alternating acid and basic solution; successive hydrosulfite attacks; a treatment with acid pofassium oxalate irradiated with ultra-violet rays. The samples have been examined before, during and after the treatment, by chemical analysis, examination with polarizing microscope, and X ray diffraction.

None of the minerals under trial has lost the totality of its iron, although the different treatments were applied much more drastically than useful for soils. Only the accessory minerals are completely eliminated. The X ray diagrams of most of the minerals are hardly altered. Magnetite has alone a particular behaviour.

The totality of the results allows to conclude that the presence of small quantities of primary ferruginous minerals in a soil, does not upset the results available with the given methods. Plan

Résumé. Abstract

- 1. INTRODUCTION
- 2. MATÉRIEL ET MÉTHODES
 - 2.1. Minéraux examinés
 - 2.2. Méthodes d'étude des minéraux
- 3. Résultats obtenus
 - 3.1. Comportement des minéraux soumis à l'attaque acido-basique
 - 3.2. Comportement des minéraux soumis à l'attaque par l'hydrosulfite de sodium
 - 3.3. Comportement des minéraux soumis à l'attaque par oxalate acide, irradié aux ultraviolets

4. CONCLUSIONS GÉNÉRALES

BIBLIOGRAPHIE

1. INTRODUCTION

Les échantillons extraits des sols des zones intertropicale et méditerranéenne sont traités par des réactifs divers afin de déterminer les formes du fer et les quantités présentes. Des études récentes ont montré que les minéraux primaires étaient presque toujours présents dans les sols. Très souvent, des minéraux ferrugineux pourtant réputés assez facilement altérables y subsistent.

Or, les méthodes d'extraction font intervenir des réactifs assez énergiques à doses répétées ; il a paru intéressant de voir quel effet ces réactifs pouvaient avoir sur quelques minéraux ferrugineux qu'on est susceptible de trouver dans les diverses fractions du sol. Trois groupes de minéraux ont été retenus : des minéraux extraits de roches ignées ou métamorphiques (augite, hornblende, biotite et olivine) ; des minéraux argileux extraits de roches sédimentaires ou de sols (glauconite, deux smectites) ; des sesquioxydes (hématite et goethite) ; et enfin un minéral au comportement particulier, la magnétite.

Ces minéraux ont été soumis aux mêmes modes opératoires que ceux auxquels on soumet les sols : traitements alternants acide et basique, à l'hydrosulfite de sodium, à l'acide oxalique et au rayonnement ultra violet. On a dosé les quantités de fer dissoutes à chaque traitement et examiné par des méthodes optiques et par diffraction des rayons X les résidus après les attaques. L'examen des éléments passés en solution et des résidus a permis de tirer quelques conclusions sur le comportement des minéraux et la validité des résultats qu'on obtient sur les sols qui les contiennent.

2. MATÉRIEL ET MÉTHODES

2.1. Un certain nombre de *minéraux* ont été sélectionnés, dans les collections de roches des SSC, prélevés sur le terrain, offerts par le laboratoire de Géologie de la Faculté des Sciences de Strasbourg ou achetés dans le commerce.

Minéraux primaires de roches ignées

- 1. Augite : provient d'un mélabasalte du Massif-Central et purifié par un passage au séparateur électromagnétique Frantz.
- 2. Hornblende : provient d'une amphibolite d'Eubée (Grèce) et purifié par passage au séparateur Frantz.
- 3. Olivine : ce minéral a été extrait d'un basalte à gros nodules d'olivine de Saint-Victor-la-Rivière (Puy-de-Dôme), a l'aide du séparateur Frantz.
- 4. Biotite : ce minéral est extrait du granite de Royat (Puy-de-Dôme) à l'aide du séparateur Frantz.
- 5/6. Nontronites : deux échantillons ont été fournis par Mlle PAQUET du laboratoire de Géologie de l'Université Louis Pasteur à Strasbourg. Ils proviennent de l'altération de basaltes : I du nord du Cameroun, II du Tchad.
- 7. Glauconite : ce minéral a été fourni par G. SIEF-FERMANN et G. BELLIER. Il a été récolté dans le Cénomanien de la Sarthe. Il a été purifié à l'aide du séparateur Frantz.
- 8. Hématite : provient du Maroc (1).
- 9. Goethite : provient de Mauritanie (1).
- Magnétite : ce minéral provient de sables marins près de Nosy Bé (Madagascar) ; il a été purifié à l'aimant puis au séparateur Frantz.

Cah. ORSTOM, sér. Pédol., vol. X, nº 3, 1972 : 251-271.

252

⁽¹⁾ Fournie par les Ets Boubée

2.2. Méthodes d'étude

a) Teneurs en fer des minéraux

Tous les minéraux sont identifiés à l'aide des techniques optiques et diffractométriques dont il est question plus loin. Seul le dosage du fer total a été effectué, après digestion de 32 heures au mélange fluoro-perchlorique. Les résultats sont donnés au tableau 1.

b) Examen optique

Les échantillons, avant et après différentes phases de traitement, ont été montés dans le baume du Canada sur lame de verre et examinés au microscope polarisant. L'observation des minéraux argileux ou sexquioxydes par cette méthode, ne fournit pratiquement aucun renseignement. Par contre, dans le cas des minéraux primaires de roches ignées ou métamorphiques, quelques légères modifications, d'ailleurs souvent confirmées aux rayons X, ont pu être enregistrées, ainsi que le plus ou moins grand état d'altération des minéraux avant traitement (p. ex., franges chloriteuses dans le cas de la biotite et de la hornblende) ou la présence de minéraux accessoires sous forme de très petits grains inclus ou accolés aux différents minéraux (p. ex., olivine avec l'augite, enstatite avec l'olivine, etc.).

c) Examen aux rayons X

Tous les échantillons ont été examinés aux rayons X soit avant les traitements, soit après un type déterminé de traitements en vue de comparaisons. Le diffractomètre utilisé est un appareil Sigma 80 CGR équipé d'un passeur automatique, et d'une anticathode au cobalt.

Minéral	Fe ₂ O ₃ (%)	Provenance	Impuretés Olivine Epidote-chlorite	
Augite	8,21	Massif Central (France)		
Hornblende	20,19	Eubée (Grèce)		
Olivine	8,64	Puy-de-Dôme (France)	Enstatite	
Biotite	18,68	Puy-de-Dôme (France)	Chlorite	
Nontronite 1	13,10	Cameroun	Quartz	
Nontronite 2	13,44	Tchad	Quartz	
Glauconite	23,57	Sarthe (France)	Quartz	
Hématite	96,67	Maroc	Zircon	
Goethite	88,69	Mauritanie	Hématite	
Magnétite	74.36	Nosy Bé (Madagascar)	Ilménite-Chlorite	

TABLEAU 1

Quelques caractéristiques des produits examinés

L'examen aux rayons X a permis l'identification d'un certain nombre de minéraux accessoires présents en faible quantité tels que quartz, zircon, ilménite (1), enstatite, chlorite, etc.

d) Méthodes d'extraction du fer

Trois techniques différentes ont été utilisées.

1. Extraction des produits ferrugineux amorphes (SÉGALEN, 1968). La technique utilisée comprend une alternance d'attaques avec l'acide chlorhydrique 6 N froid et la soude 0,5 N chaud. Dans les liquides

¹⁾ En fait, l'ilménite doit être considérée comme un mineral associé plutôt que comme un minéral accessoire.

Cah. ORSTOM, sér. Pédol., vol. X, nº 3, 1972 : 251-271.

d'extraction, on dose Fe, Al et Si ; 10 extractions successives ont été effectuées sur tous les échantillons ; pour trois d'entre eux, on a poursuivi jusqu'à 20 extractions. Les échantillons ayant subi 0, 2 (ou 3) et 10 extractions ont été examinés au microscope et aux rayons X en vue de comparer les diagrammes.

2. Extraction des produits ferrugineux libres par l'hydrosulfite de sodium (DEB, 1950).

L'extraction a été répétée 12 fois (SÉGALEN, 1971) afin de voir à quel moment on pouvait la considérer comme terminée (par la présence d'un palier sur la courbe de dissolution). Les échantillons ayant subi 0 et 12 extractions ont été examinés aux rayons X.

3. Extraction des produits ferrugineux libres par irradiation à l'ultraviolet des solutions oxaliques (DE ENDREDY, 1963). L'extraction a été effectuée sur tous les échantillons pendant trois heures (SÉGALEN, 1970). Les résultats fournis par ces différentes méthodes ont été rassemblés dans le tableau 2.

Tableau 2	2
-----------	---

Importance des différentes formes du fer dans les minéraux; résultats en %

1 Par rapport à l'échantillon total, 2 Par rapport à l'oxyde de fer total. nd. : non déterminable.

Minéral	Fe2O3 total	Fe ₂ O ₃ amorphe		Fe2O3 soluble à l'hydrosulfite		Fe ₂ O ₃ soluble à l'oxalate + U.V.	
		1	2	1	2	1	2
Augite	8,21	1,6	19,5	2,25	27,4	2,4	29,2
Hornblende	20,2	0,6	2,9	0.3	1,5	0,6	2,9
Olivine	8,6	tr.	·	tr.	_	0,9	10,4
Biotite	18,7	tr.		0,4	2,1	1,0	5,3
Glauconite	23,6	0,8	3,3	2,0	8,4	2,3	9,7
Nontronite 1	13,1	1,8	13,7	5,5	41,9	5,3	40,4
Nontronite 2	13,4	2,0	14,0	4,5	33,6	5,0	31,3
Hématite	96,7	7,4	7,65	nd.		79,2	81,9
Goethite	88,7	5,1	5,75	nd		53,0	59,7
Magnétite	74,4	nd.		nd.		15,2	20,4

3. RÉSULTATS OBTENUS

3.1. Comportement des minéraux soumis à l'attaque acide-soude

a) Augite

L'attaque du minéral met en évidence la dissolution immédiate de 1,6 % de Fe_2O_8 facilement

Cah. ORSTOM, sér. Pédol., vol. X, nº 3, 1972 : 251-271.

soluble (fig. 1), puis à chaque extraction ultérieure une très faible quantité. La silice et l'aluminium dissous sont très peu abondants et on peut évaluer à moins de 0,2 % la quantité facilement soluble (fig. 4).

L'examen optique ne permet pas d'observer de modification sensible.

L'examen des diffractogrammes X montre la disparition ou la diminution des pics correspondant à de petites inclusions d'olivine (fig. 6). Certains pics de l'augite s'affinent à la deuxième attaque, et se maintiennent généralement à la dixième.

b) Hornblende

L'attaque du minéral met en évidence la dissolution (moins rapide que dans le cas de l'augite) 0,6 % de Fe₂O₃ (fig. 1), en même temps que 0,5 % de SiO₂ et 0,2 % d'Al₂O₃ (fig. 4).

L'examen optique des résidus n'est pas significatif.

L'examen des diffractogrammes (fig. 7) montre que les pics de chlorite des bordures d'altération du minéral disparaissent, ainsi que le pic attribué à l'épidote (toutefois, ce minéral sous forme de quelques grains épars dans le résidu est encore reconnaissable par examen optique). Les pics de la hornblende s'affinent au troisième traitement et ne sont pas modifiés au dixième.

c) Biotite

L'examen des graphes de dissolution (fig. 1 et 4), montre qu'il s'agit de droites pour les trois éléments dosés. S'il n'y a pas de produits plus facilement dissous que d'autres, l'échantillon s'attaque assez rapidement par les réactifs utilisés.

L'examen optique permet d'observer que les parties chloritisées sont légèrement décolorées après deux traitements; on note également après traitement la disparition de quelques fragments feldspathiques observables auparavant. Après dix traitements, la biotite est légèrement décolorée.

Aux diffractogrammes X (fig. 8), on note que les raies de chlorite et plagioclases diminuent puis disparaissent, tandis que celles de la phlogopite et de la biotite sont accentuées, ainsi que 2 ou 3 raies correspondant, peut-être, à la phlogopite.

d) Olivine

Les graphes de dissolution du fer (fig. 1) et de la silice (fig. 4) sont des droites. Les quantités de silice qui passent en solution sont beaucoup plus fortes que celles du fer.

L'examen optique ne permet aucune observation particulière, si ce n'est pas la mise en évidence dans l'échantillon non traité de quelques grains mixtes olivine-enstatite. L'examen aux rayons X (fig. 9) montre la disparition des pics de l'enstatite et l'accentuation de ceux de l'olivine.

Cah. ORSTOM, sér. Pédol., vol. X, nº 3, 1972 : 251-271.

e) Glauconite

Les graphes indiquent la dissolution rapide d'environ 0,8 % de Fe_2O_3 (fig. 2) et 0,5 % d'Al₂O₃ (fig. 5). Le départ de la dissolution de la silice est linéaire dès les premières extractions. Il y a donc un peu de produits facilement solubles ferrugineux et alumineux.

L'examen optique permet de constater que les éléments fins sont moins nombreux après deux extractions. Après dix extractions, on observe une décoloration, une desquamation des particules les plus grosses et une augmentation des particules fines.

L'examen des diffractogrammes X (fig. 10) permet de constater que les pics s'affinent malgré des pertes de substances non négligeables (1,2 % d'Al₂O₃ et 3,8 % de Fe₂O₃ et 3,8 % de SiO₂).

f) Les nontronites ont un comportement à peu près identique

Les graphes de dissolution indiquent une dissolution dès le départ de 1 à 2,5 % de Fe_2O_3 (fig. 2) une dissolution linéaire de la silice et moins de 1 % d'Al₂O₃ (fig. 5).

L'examen des diffractogrammes (fig. 11 et 12) permet de constater la meilleure résolution des pics de quartz, minéral présent en petite quantité dans les deux échantillons au cours des traitements. Un fait particulièrement marquant est la disparition du pic à 14 Å de la nontronite II et son affaiblissement sur la nontronite I, alors que tous les autres pics sont affinés.

g) La goethite présente un graphe de dissolution à deux branches indiquant une quantité de produits amorphes de l'ordre de 5 % de Fe_2O_3 (fig. 3). La dissolution régulière et linéaire ultérieure indique que le reste est un produit cristallisé. Les teneurs en silice et alumine sont très faibles et signalées pour mémoire.

L'examen des diffractogrammes montre qu'un pic d'hématite apparaît au cours des traitements, tandis que les pics de goethite se maintiennent ou s'affinent (fig. 13).

h) L'hématite présente un graphe de dissolution à deux branches qui permet d'estimer à 7 % environ la partie amorphe du produit (fig. 3). La silice et l'alumine sont ici encore très faibles.

L'examen au microscope permet de constater une nette différence entre l'échantillon non traité et l'échantillon ayant subi deux traitements. Dans l'échantillon non traité, on observe de nombreux fragments de très petite taille disséminés ou accrochés aux cristaux de plus grande taille dont ils masquent les contours. Après deux traitements, le nombre de particules fines diminue et les contours des cristaux se dégagent. Après dix traitements, les contours sont encore plus nets, mais les particules diminuent de taille.

L'examen des diffractogrammes (fig. 14) permet de voir une amélioration nette des pics de l'hématite et des pics de zircon, minéral accessoire du produit étudié.

i) Magnétite

L'attaque du produit donne un graphe qui est linéaire pendant sept extractions avec dissolution de près de 50 % du produit, puis il s'incurve graduellement (fig. 3). On peut estimer qu'il n'y a pas de produits ferrugineux amorphes. Les teneurs en silice et alumine sont toujours très faibles.

Au microscope, la magnétite se présente en chapelets de grains qui se désagrègent dès les premières extractions.

Les diffractogrammes (fig. 15) montrent que la magnétite est rapidement détruite. La hauteur des pics diminue, puis ceux-ci disparaissent. Par contre, un minéral accessoire comme la chlorite améliore son spectre au cours des traitements ; ceci ne signifie pas nécessairement que, dans ce cas, elle résiste mieux au traitement que précédemment, mais que l'on observe un enrichissement relatif dû à la rapidité avec laquelle le minéral principal est détruit. L'ilménite qui, d'après le diffractogramme correspondant, est déjà assez abondante dans l'échantillon non traité, résiste bien au traitement, et par suite d'un enrichissement relatif, voit ses pics se dégager et augmenter progressivement.

Le comportement des minéraux d'origine profonde (augite, hornblende, biotite, olivine) appelle les commentaires suivants :

1. Sur les quatre minéraux observés, deux (augite et hornblende) paraissent contenir des produits facilement solubles (non seulement du fer, mais aussi de la silice et de l'alumine). Cette fraction dissoute, le reste de l'échantillon passe en solution beaucoup plus lentement.

2. Ces produits facilement solubilisés ne peuvent être attribués à des minéraux cristallisés accessoires associés aux minéraux principaux. En effet, la

Cah. ORSTOM, sér. Pédol., vol. X, nº 3, 1972 : 251-271.

biotite (à laquelle est associée la chlorite) l'olivine (à laquelle est associée de l'enstatite) ont une courbe de dissolution linéaire dès le départ. Mais il n'est pas possible de déterminer, sur les graphes, le moment où les minéraux accessoires disparaissent.

3. Par contre, la succession des diffractogrammes permet de voir disparaître les pics des minéraux accessoires, parallèlement, on observe l'amélioration des pics du minéral principal.

Aux minéraux phylliteux (glauconite et smectites) sont associées de petites quantités de produits amorphes qui sont dissous dès les premières extractions.

Lors de la poursuite des traitements acide-base, les pics s'affinent, malgré le passage en solution de quantités notables de fer, alumine et silice. La glauconite se décolore graduellement. Un essai de vingt traitements sur deux minéraux n'a pas fait disparaître le spectre.

Les oxydes et l'hydroxyde (hématite, magnétite et goethite) se comportent de la façon suivante :

l'hématite et la goethite contiennent des quantités notables de produits amorphes, dissous dès le troisième traitement. Ce n'est pas le cas de la magnétite qui se révèle être un minéral relativement facile à dissoudre.

Les produits accessoires s'ils sont relativement résistants (quartz, zircon, ilménite) ressortent bien après les traitements.

Conclusions

Les réactions des minéraux ferrifères soumis aux traitements acide-base apparaissent être les suivants :

— il est possible d'extraire et d'estimer les produits amorphes, lorsqu'il y en a, associés aux minéraux cristallisés ;

— la poursuite des traitements montre que dans la plupart des cas la dissolution est linéaire et lente ;

--- un nombre assez élevé de traitements améliore le plus souvent la qualité du spectre. Seule, la magnétite est très facilement dissoute et les pics de son spectre sont réduits ;

— certains minéraux accessoires voient leur spectre amélioré : quartz, zircon, ilménite. Certains minéraux accessoires comme la chlorite ou l'épidote voient au contraire leurs pics disparaître rapidement ;

- la raie principale à 14 Å des smectites disparaît assez vite mais les autres raies subsistent. Par conséquent, la présence des minéraux ferrifères en abondance ne doit pas être de nature à modifier sensiblement la recherche des produits ferrugineux amorphes du sol.

Les minéraux perdent leur fer suffisamment lentement pour que l'estimation des produits amorphes n'en soit pas perturbée.

Deux résultats confirment des observations antérieures, la magnétite se dissout assez rapidement, les pics à 14 Å des smectites disparaît partiellement au cours des traitements.

3.2. Comportement des échantillons soumis à l'hydrosulfite de sodium

Augite. La courbe cumulée des teneurs en fer extraits par l'hydrosulfite permet d'obtenir un palier correspondant à 2,5 % de Fe_2O_3 . Le reste du minéral n'est pas attaqué (fig. 1).

L'examen des diagrammes X (fig. 6) d'un échantillon ayant subi douze traitements montre un abaissement notable des pics principaux, mais non leur disparition. Les pics attribués à l'olivine sont supprimés.

Hornblende. Les teneurs en fer extrait sont très faibles et ne dépassent pas 0,3 % (fig. 1).

Le diagramme X d'un échantillon ayant subi 12 attaques montre un tassement du spectre (fig. 7) et une disparition des pics minéraux accessoires (épidote et chlorite).

Olivine. Les teneurs en fer extrait sont très faibles (moins de 0,1 %) (fig. 1).

Le diagramme X montre une diminution nette des pics. Les pics de l'enstatite disparaissent (fig. 9).

Biotite. Les teneurs en oxyde de fer extrait sont de l'ordre de 0,4 % (fig. 1).

Le minéral montre une nette amélioration du spectre X avec disparition des pics de chlorite accessoire (fig. 8).

Les minéraux phylliteux cèdent une quantité bien déterminée de leur fer de l'ordre de 5 % pour les smectites et de 2 % pour la glauconite (fig. 2).

Les diagrammes X (fig. 10, 11 et 12) montrent pour tous les minéraux un abaissement net de la hauteur des pics.

Les oxydes et hydroxyde (fig. 3) se dissolvent linéairement pendant les huit premières extractions et le graphe tend à devenir horizontal ultérieurement.

Cah. ORSTOM, sér. Pédol., vol. X, nº 3, 1972 : 251-271.

Les diagrammes X (fig. 13 et 14), montrent des pics très fortement réduits ; mais dans aucun cas, il n'y a eu de dissolution complète.

La magnétite est très faiblement dissoute par ce procédé (moins de 1 %). On peut faire la même observation sur le diagramme X (fig. 15) de ce minéral que pour les oxyde et hydroxyde précédents. De plus, l'ilménite que renferme l'échantillon semble être attaquée dans les mêmes proportions que le minéral principal.

Conclusions

Les résultats fournis par l'extraction des oxydes libres de fer par la méthode DEB donnent les indications suivantes :

a) En ce qui concerne les minéraux primaires, ni l'olivine, ni la hornblende ne sont sérieusement affectés ; par contre, la biotite l'est légèrement et l'augite assez sérieusement.

b) Sauf pour l'augite, on peut dire que ces minéraux sont beaucoup plus sensibles à l'attaque par les réactifs acide et basique que par l'hydrosulfite de sodium.

c) Des teneurs constantes, mais limitées sont fournies par les minéraux phylliteux secondaires.

d) La goethite et l'hématite ne sont pas entièrement dissous même après douze traitements (fig. 3). De très faibles quantités de fer sont libérées lors de l'attaque de la magnétite.

De petites quantités de produits ferrugineux sont extraites sans grande difficulté de tous les échantillons; lorsqu'on a affaire à des quantités importantes de produits ferrugineux, même douze extractions n'en viennent pas à bout.

Les diagrammes X (fig. 6 à 15) sont assez sérieusement modifiés et les pics principaux sont fortement réduits ; ce qui laisse penser que le réseau est assez sérieusement atteint dans beaucoup de cas :

Les produits accessoires sont facilement éliminés sauf pour l'ilménite qui doit accompagner la magnétite en grains de taille comparable.

3.3. Comportement des échantillons soumis au traitement oxalate acide et rayons ultraviolets

Minéraux extraits des roches ignées

Augite. L'oxyde de fer extrait est du même ordre de grandeur que celui extrait par le réactif DEB (2,4 %) et 29,2 % au total. Les modifications du diagramme X sont faibles et du même ordre que celles dues au réactif DEB.

Hornblende. L'oxyde de fer dissous est faible (0,6 %). Les modifications du spectre sont faibles, sauf pour les minéraux accessoires chlorite et épidote.

Olivine. L'oxyde de fer extrait est assez élevé : 0,9 0/0 et 10,4 0/0 du total. Le diagramme X est peu modifié sauf pour les minéraux accessoires (enstatite) (fig. 9).

Biotite. Très peu de fer est dissous (0,9 %). Le réseau de la biotite est peu modifié ; la chlorite est partiellement supprimée.

Minéraux phylliteux

La quantité de fer dissoute est sensiblement la même que par la méthode DEB, les diagrammes X sont peu modifiés (fig. 10, 11, 12).

Oxydes et hydroxyde

L'hématite cède beaucoup plus de fer que par l'attaque à l'hydrosulfite ; la goethite beaucoup moins. Les pics des diagrammes X sont très réduits partout mais non supprimés (fig. 13 et 14).

La magnétite est beaucoup plus fortement attaquée que par l'hydrosulfite. Sur le diagramme X, les pics de la magnétite sont fortement réduits alors que ceux de l'ilménite se dégagent (fig. 15).

Conclusions

Les résultats fournis par l'attaque des différents minéraux par la méthode oxalique aux ultraviolets donnent les indications suivantes :

En ce qui concerne les minéraux primaires, l'augite, la hornblende, l'olivine, la biotite sont peu affectées par les traitements.

Les minéraux phylliteux secondaires sont peu sensibles.

De fortes quantités de fer sont dissoutes avec la goethite et l'hématite. De fortes quantités sont également dissoutes avec la magnétite.

L'examen des diagrammes X montre une diminution généralisée mais modeste des pics. Les produits accessoires sont enlevés partout sauf la chlorite de la biotite. L'ilménite résiste mieux que la magnétite.

Cah. ORSTOM, sér. Pédol., vol. X, nº 3, 1972 : 251-271.

4. CONCLUSIONS GÉNÉRALES

Cette étude avait pour objectif d'examiner le comportement de divers minéraux ferrifères que l'on est susceptible de rencontrer dans les sols où ils peuvent être soit hérités des roches-mères (augite, olivine, biotite, hornblende, glauconite, magnétite) soit synthétisés (nontronites, goethite, hématite).

Trois traitements leur ont été appliqués, et le plus souvent beaucoup plus fortement qu'on ne le fait généralement pour les sols : une alternance d'attaques acide et basique, telle qu'on la pratique pour extraire les produits amorphes, l'attaque à l'hydrosulfite de sodium et à l'oxalate acide plus irradiation aux ultraviolets pour l'extraction des oxydes libres.

Un certain nombre de conclusions générales peuvent être tirées, ainsi que d'autres concernant chaque espèce minérale.

1. Il est difficile d'avoir une espèce minérale pure. Il y a presque toujours des minéraux accessoires qu'il n'est pas possible de séparer. Il n'est pas exclu de penser que l'association puisse se comporter un peu différemment du minéral parfaitement pur.

2. En toute rigueur, les résultats obtenus sont valables pour les échantillons minéralogiques examinés. Il est possible d'envisager que des espèces identiques, extraits de roches différentes, de taille différente, associés à des minéraux accessoires différents, puissent ne pas présenter un comportement rigoureusement semblable.

3. Aucun des traitements essayés n'est venu à bout des minéraux, même de ceux qui étaient à l'origine réputés solubles dans les réactifs utilisés. Dans aucun cas, la totalité du fer n'a été dissoute. Les diagrammes X ont certes été modifiés (les pics réduits) mais n'ont jamais été supprimés.

4. Dans la majorité des cas, les minéraux accessoires sont entièrement supprimés ; quelques exceptions notables sont cependant à signaler (ilménite et quartz).

5. Les minéraux silicatés primaires sont diversement attaqués par les traitements successifs acidobasiques. D'une manière générale les diagrammes X sont améliorés. Les traitements à l'hydrosulfite ou à l'oxalate provoquent une diminution modérée de la hauteur des pics. La biotite est le minéral qui se comporte le mieux. 6. Les minéraux silicatés secondaires sont peu affectés par les traitements acido-basiques. Bien que la mise en solution du fer se poursuive régulièrement, le spectre X n'est pas supprimé après vingt traitements. Les traitements à l'hydrosulfite ou à l'oxalate provoquent une légère modification du spectre tandis que le fer extrait reste constant.

7. L'hématite et la goethite n'ont pas pu être entièrement dissous, bien que de fortes quantités de fer passent en solution.

8. La magnétite présente un comportement particulier. Elle est peu affectée par les traitements à l'hydrosulfite, mais assez fortement par ceux à l'oxalate et acide-basique. L'ilménite associée est généralement attaquée moins vite que la magnétite. On peut penser que la présence de minéraux silicatés ferrugineux primaires dans un sol, en petite quantité, n'est pas de nature à perturber les estimations des différentes formes de fer.

Les minéraux silicatés phylliteux ferrifères sont plus sensibles et sont partiellement attaqués. La présence de fortes quantités d'oxydes ou hydroxydes de fer nécessite de nombreuses extractions pour tout dissoudre. La magnétite a un comportement particulier ; le fer de ce minéral primaire risque toujours d'être compté avec celui des produits secondaires et de donner des résultats par excès.

Manuscrit reçu au S.C.D. le 31 octobre 1972.

BIBLIOGRAPHIE

- DEB (B.C.), 1950. Estimation of free iron oxides in soils and their removal. J. Soil Sci, 1: 212-220.
- ENDREDY (A.S. de), 1963. Estimation of free iron oxides in soils and clays by a photolytic method. *Clay Miner Bull.*, 29, 5: 209-217.
- SÉGALEN (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.
- SÉGALEN (P.), 1970. Extraction du fer libre des sols à sesquioxydes par la méthode de De ENDREDY par irradiation à l'ultraviolet des solutions oxaliques. Cah. ORSTOM, sér. Pédol., VIII, 4 : 483-496.
- SÉGALEN (P.), 1971. La détermination du fer libre dans les sols à sesquioxydes. Cah. ORSTOM, sér. Pédol., IX, 1: 3-27.



FIG. 1. — Courbes de dissolution du fer des minéraux des roches ignées.



FIG. 2. — Courbes de dissolution du fer des minéraux phylliteux.



FIG. 3. — Courbes de dissolution du fer des oxydes et hydroxydes.



FIG. 4. — Dissolution de la silice et de l'alumine par attaque acido-basique. Minéraux de roches ignées.



FIG. 5. — Dissolution de la silice et de l'alumine par attaque acido-basique. Minéraux phylliteux.

Cah. ORSTOM, sér. Pédol., vol. X, nº 3, 1972 : 251-271.

. . 5



FIG. 6. — Augite (ClPx : Clinopyroxène ; Ol : Olivine).



nota : les mêmes symboles sont utilisés dans toutes les figures suivantes

Les diffractogrammes correspondant à la méthode Ségalen reportés dans les figures ci-après ont été fait sur les résidus après 10 extractions, exception faite de l'olivine, de la glauconite, de la nontronite 2 et de la magnétite dont les diffractogrammes ont été fait sur des résidus après 20 extractions.



FIG. 7. — Hornblende (Hor : Hornblende ; Chl : Chlorite ; Ep : Epidote).



FIG. 8. — Olivine (Ol : Olivine ; Ens : Enstatite).

Cah. ORSTOM, sér. Pédol., voi. X, nº 3, 1972 : 251-271.

264



FIG. 9. — Biotite (Bio: Biotite; Chl: Chlorite; Pl: Plagioclases; Phl: Phologopite; Horn: Hornblende).



FIG. 10. — Glauconite.

Cah. ORSTOM, sér. Pédol., vol. X, nº 3, 1972 : 251-271.



FIG. 11. — Nontronite I (Non I: Nontronite 1; Mon: Montmorillonite; Q: Quartz).

Cah. ORSTOM, sér. Pédol., vol. X, nº 3, 1972 : 251-271.



FIG. 12. — Nontronite II (Non II: Nontronite 2: Mon: Montmorillonite; Q: Quartz).

Cah. ORSTOM, sér. Pédol., vol. X, nº 3, 1972 : 251-271.



FIG. 13. — Goethite (Goe : Goethite ; Hem : Hématite).

Cah .ORSTOM, sér. Pédol., vol. X, nº 3, 1972 : 251-271.



FIG. 14. — Hématite (Hem : Hématite ; Zir : Zircon).

Cah. ORSTOM, sér. Pédol., vol. X, nº 3, 1972 : 251-271.



FIG. 15. — Magnétite (Mag: Magnétite; Ilm: Ilménite; Chl: Chlorite).

Cah. ORSTOM, sér. Pédol., vol. X, nº 3, 1972 : 251-271.