

*THÈSE de Doctorat de l'Université
Denis Diderot-Paris VII*

*Spécialité
Géosciences de l'Environnement*

UFR des SCIENCES PHYSIQUES DE LA TERRE

présentée par

Thierry BRASSET

**ETUDE PAR SPECTROSCOPIE EN REFLECTANCE DIFFUSE
(VISIBLE ET PROCHE INFRAROUGE)
DE LA TRANSFORMATION DE L'HERITAGE FERRALLITIQUE
EN BASSE-CASAMANCE (SENEGAL)**

Exemple de la toposéquence de Yabone

Soutenue le 21 novembre 1995 devant le jury composé de :

<i>A. BEDIDI</i>	Examineur	Maître de conférences à l'université de Marne-la-Vallée
<i>G. CALAS</i>	Examineur	Professeur à l'université de Paris VII
<i>B. CERVELLE</i>	Directeur de thèse	Professeur à l'université de Marne-la-Vallée
<i>B. KALOÛA</i>	Examineur	Directeur de recherches à l'ORSTOM
<i>J. P. MULLER</i>	Rapporteur	Directeur de recherches à l'ORSTOM
<i>J. P. RUDANT</i>	Rapporteur	Maître de conférence à l'université de Paris VI

A Khëira, pour sa patience et sa douce présence

A Gwen-a-du et Phénel, pour leur affection exigeante

AVANT- PROPOS

Ce mémoire est le fruit d'une collaboration avec les membres du Laboratoire de Minéralogie-Cristallographie des universités Pierre-et-Marie Curie, Denis Diderot et de l'Institut de Physique du Globe de Paris et les chercheurs du centre ORSTOM de Bondy.

Arrivé au terme de ce parcours, il m'est agréable de remercier ceux qui, de près ou de loin, ont permis l'aboutissement de ce travail.

Je commence par les membres du jury qui me font l'honneur de juger les résultats obtenus.

G. Calas, président du jury, m'a permis de travailler dans de bonnes conditions au laboratoire. Son avis sur la forme du mémoire m'a également été très précieux.

J. P. Muller et J. P. Rudant ont accepté le rôle difficile de rapporteurs. Leurs remarques judicieuses ont facilité l'amélioration des versions primitives.

B. Cervelle m'a proposé le thème de recherche. Il m'a donné un cap à suivre : trouver ou améliorer des paramètres pouvant faciliter l'interprétation des données spatiales. Ce travail, effectué en laboratoire, s'est toujours inspiré de cette ligne de conduite. Je remercie vivement B. Cervelle de m'avoir laissé la possibilité de nouer des contacts avec d'autres chercheurs, de présenter mes résultats dans diverses réunions ainsi que pour sa disponibilité.

A. Bedidi m'a initié à la spectroscopie en réflectance diffuse, sur les plans théoriques et expérimentaux. Tout au long de cette thèse, j'ai pu apprécier la

fertinence de ses remarques, ainsi que la clarté de ses explications au cours de nos discussions sur le phénomène de la réflectance diffuse.

B. Kaloga a guidé mes pas dans le domaine des sols tropicaux. Grâce à nos nombreuses discussions et à sa connaissance approfondie du sujet, les résultats expérimentaux ont pu être valorisés. Sa contribution à la finalisation du mémoire a été essentielle.

Je tiens à remercier à présent tous ceux qui m'ont apporté leur concours technique, scientifique, amical : à Bondy, J. Harle, H. Guénin, G. Millot, H. Colleville, G. Bellier, J. P. Montoroi, A. Djemai, J. Bertaux, A. Siffedine, A. Belghith, au LMCP : N. Malengreau, G. Lanquet, Ph. Ildéfons, G. Morin, Th. Allard, M. C. Boisset, Ch. Bellin, J. Moscovici, H. Kouba.

Une mention spéciale pour mes compagnons de bureau, qui ont supporté la présence envahissante de mes plantes : L. Chatel, S. Rossano, F. Juillot.

Pour la partie spectroscopie Mössbauer, je remercie vivement G. Linares (laboratoire de spectroscopie Mössbauer, Jussieu) et A. Bousseiron (LCC, Toulouse).

Enfin, j'ai profité de discussions avec C. Chenu (INRA-Versailles) Th. Deligneau (LEM, Nancy), R. Houssa (GSTS, Strasbourg).

RESUME

Les sols ferrallitiques et ferrugineux sont largement représentés en Afrique de l'ouest. Les sols ferrallitiques sont caractérisés par un assemblage stable kaolinite-fer. En Basse-Casamance, où les 2 types de sol co-existent, les sols ferrugineux sont issus de la dégradation des sols ferrallitiques. Cette transformation aboutit à la destruction du complexe kaolinite-fer et s'accompagne du jaunissement des sols ferrallitiques (diminution de la teneur en hématite). L'étude de la toposéquence de Yabone (composée de sols rouges ferrallitiques, sols rouges de transition, sols rouge jaune et sol beige ferrugineux) par Spectroscopie en Réflectance Diffuse (SRD) a permis de montrer que l'hématite est encore présente dans le sol ferrugineux alors que d'après la DRX, elle disparaît dès le stade rouge jaune. Grâce à une calibration par spectroscopie Mössbauer et à une évaluation de la précision des mesures, on a pu montrer que la SRD permet d'accéder au rapport goethite/goethite + hématite. De plus, pour la toposéquence de Yabone, on peut déterminer les teneurs en goethite et hématite, y compris pour les horizons contenant de la matière organique. La SRD permet donc la quantification des teneurs en oxyhydroxydes de fer (teneurs < 0,1 %). Les résultats obtenus sont cohérents avec les observations de terrains. Des résultats préliminaires portant sur les relations entre réflectance diffuse-matière organique/humidité montrent que la SRD peut également être utilisée pour l'étude de la dynamique de la matière organique et du bilan hydrique d'un bassin versant.

Les données présentées dans ce mémoire peuvent de même servir de base aux études radiométriques de terrain ou spatiales.

Mots-clefs : Spectroscopie en Réflectance Diffuse, Dérivée seconde, Couleur des sols, Sol ferrallitique, Sol ferrugineux, Rapport goethite/goethite+hématite, Humidité, Structure du sol, Matière organique, Basse-Casamance, Sénégal, Afrique de l'ouest

Plan du mémoire

	pages
<i>INTRODUCTION GENERALE</i>	1
PREMIERE PARTIE : LE CADRE NATUREL	9
Introduction	10
Chapitre 1, la Basse-Casamance	11
I- Esquisse géologique	12
II- Climat	13
III- Rivières et hydrogéologie.....	14
III-1- Rivières.....	14
III-2- Hydrogéologie	14
IV- Végétation	15
IV-1- La mangrove	15
IV-2- La végétation des plateaux	16
IV-3- Le milieu agricole	16
Références	18
Chapitre 2, Ferrallitisation, sol ferrallitique	21
I- Les sols de Basse-Casamance	22
II- Ferrallitisation, sol ferrallitique	23
II-1- Ferrallitisation	23
II-2- Sol ferrallitique : structure, porosité	24
III- Toposéquence de Yabone	27
Références	30
DEUXIEME PARTIE : METHODES	33
Introduction	34
Chapitre 3A, les spectroscopies utilisées	35
I- Réflectance diffuse	36
I-1- Réflexion diffuse et réflexion spéculaire	36
I-2- Réflectance diffuse	37
I-2-1- Acquisition des données	37
I-2-2- Paramètres influençant la réflectance diffuse	39
I-2-2-1- Exemple de spectres de réflectance diffuse	39
I-2-2-2- Modèle de Kubelka-Munk	40
I-2-2-3- Facteurs influençant la réflectance diffuse	40
I-2-3- Conclusion sur la réflectance diffuse	41
II- Spectroscopie visible	42
II-1- Introduction	42
II-2- Les causes de la couleur	43
II-3- Structure électronique d'un atome	44
II-4- Eléments de la théorie du champ cristallin	45

II-5- Signification des bandes d'absorption	46
III- Spectroscopie infrarouge	48
III-1- Introduction	48
III-2- Molécule d'eau	49
III-3- Détermination des bandes rencontrées dans le proche infrarouge	50
III-3-1- Spectres de goethite, hématite et kaolinite	50
III-3-2- Cas de la bande à 2200 nm de la goethite et de l'hématite	52
III-3-3- Identification du fer structural	52
IV- Spectres Vis-PIR de sols ferrallitique et ferrugineux	53
Références	55
Chapitre 3B, Extraction de nouveaux paramètres de réflectance	59
I- Dérivée seconde	60
I-1- Introduction	60
I-2- Etude d'un cas précis	60
I-3- Compléments théoriques	62
I-3-1- Détermination de l'amplitude d'une bande d'absorption	63
I-3-2- Relation entre les amplitudes d'une gaussienne et de sa dérivée seconde	64
II- Colorimétrie	66
II-1- Introduction	66
II-1-1- Le système Munsell	66
II-1-2- Le système CIE	66
II-2- Détermination des paramètres C.I.E	67
II-2-1- Introduction	67
II-2-2- Signification des paramètres colorimétriques	68
II-3- Application aux oxydes de fer	69
II-3-1- Paramètres influençant la couleur	69
II-3-2- Application	71
II-3-2-1- Composition minéralogique	72
II-3-2-2- Autres caractéristiques	73
II-3-2-3- Application à la télédétection	73
Références	75
TROISIEME PARTIE : RESULTATS	79
Chapitre 4, Calibration	80
I- Précision des mesures	81
I-1 Variations des valeurs de réflectance	81
I-1-1- Précision instrumentale	81
I-1-2- Importance de l'état de surface et de la compaction	86
I-1-3- Variations pour une préparation identique	87
I-1-4- Conclusion	88
I-2- Précision des paramètres colorimétriques	89
I-3- Précision des paramètres de dérivée seconde	89
I-4- Conclusion	92
II- Calibration des paramètres de dérivée seconde	93
II-1- Connaissances actuelles	93
II-1-1- Minimum	93
II-1-2- Amplitude	94
II-2- Essai de quantification	95
II-2-1- Matériaux	95
II-2-2- Résultats	97

II-2-2-1- Relation entre A1/A1+A3 (dérivée seconde) et Go/Go+He (Mössbauer) ...	97
II-2-2-2- Comparaison entre les rapports Go/Go+He obtenus par dérivée seconde et DRX.....	100
II-2-2-3- Relations entre A1, A3 et les teneurs en goethite, hématite	101
II-2-2-4- Relation entre le déplacement des minima et le taux de substitution	103
II-2-2-5- Conclusion	104

Références	105
-------------------------	-----

Chapitre 5, Application à la transformation de l'héritage ferrallitique en Basse-Casamance :

Exemple de la toposéquence de Yabone	107
---	-----

I- Toposéquence de Yabone	108
I-1- Rappel.....	108
I-1-1- Les stades de différenciation	108
I-1-2- Evolution des teneurs en oxyhydroxydes de fer	109
I-2- Causes de la transformation des sols ferrallitiques	109
I-2-1- Hydromorphie	109
I-2-2- Matière organique	109
I-2-3- Diminution de la qualité du drainage	110
I-3- Conclusion	110
II- Variations latérales des teneurs en oxyhydroxydes de fer	111
II-1- Etude des horizons B2	111
II-1-1- Composition minéralogique	111
II-1-2- Analyse spectrale des horizons caractéristiques	111
II-1-2-1- Réflectance diffuse.....	111
II-1-2-2- Dérivée seconde	113
II-1-2-3- Teneurs en goethite et hématite	114
II-1-3- Discussion	115
II-1-3-1- Relation entre les teneurs en oxyhydroxydes de fer et les paramètres de couleur	115
a- Valeurs de la réflectance à 530 nm	116
b- A3	116
c- A1/A1+A3	117
d- Application au processus de jaunissement des sols rouges	118
II-1-3-2- Relation entre la teneur en oxyhydroxydes de fer et la structure des sols de Yabone	120
a- Relations fer-kaolinite : rappel	120
b- Hématite = fer actif ?	122
II-2- Etude des horizons de surface	124
II-2-1- Introduction	124
II-2-2- Analyses chimiques et composition minéralogique	124
II-2-3- Analyse spectrale	125
II-2-3-1- Réflectance diffuse	125
II-2-3-2- Influence de la matière organique sur la couleur	127
II-2-3-3- Dérivée seconde	128
II-2-3-4- Teneurs en oxyhydroxydes de fer	129
II-2-4- Discussion	130
II-2-4-1- Corrélations paramètres colorimétriques - dérivée seconde	130

a- Valeurs de la réflectance à 530 nm	130
b- A3 et A1/A1+A3	130
c- Evolution de la couleur en surface de la toposéquence	131
II-2-4-2- Influence de la matière organique sur la stabilité du complexe kaolinite-fer	132
a- La matière organique et le phénomène d'agrégation	133
b- Dynamique de la matière organique dans les sols tropicaux	134
c- Application à l'agronomie	135
d- Bilan	135
II-3- Conclusion	136
III- Variations verticales des teneurs en oxyhydroxydes de fer	137
III-1- Profil Ya1 (stade rouge ferrallitique typique)	137
III-1-1- Domaine du proche infrarouge	137
III-1-2- Domaine du visible	138
III-1-2-1- Réflectance diffuse	138
III-1-2-2- Dérivée seconde	140
III-1-2-3- Teneurs en goethite et hématite	141
III-1-3- Problème soulevé par les analyses chimiques	142
III-2- Profil Ya3 (stade rouge aval)	143
III-2-1- Domaine du proche infrarouge	143
III-2-2- Domaine du visible	144
III-2-2-1- Réflectance diffuse	144
III-2-2-2- Dérivée seconde	144
III-2-2-3- Teneurs en goethite et hématite	145
III-3- Profil Ya4 (stade rouge aval)	146
III-3-1- Domaine du proche infrarouge	146
III-3-2- Domaine du visible	146
III-3-2-1- Réflectance diffuse	146
III-3-2-2- Dérivée seconde	147
III-3-2-3- Teneurs en goethite et hématite	148
III-4- Profil Ya5 (stade rouge de transition)	149
III-4-1- Domaine du proche infrarouge	149
III-4-2- Domaine du visible	151
III-4-2-1- Réflectance diffuse	151
III-4-2-2- Dérivée seconde	152
III-4-2-3- Teneurs en goethite et hématite	152
III-5- Profil Ya6 (stade rouge de transition)	153
III-5-1- Domaine du proche infrarouge	153
III-5-2- Domaine du visible	155
III-5-2-1- Réflectance diffuse	155
III-5-2-2- Dérivée seconde	155
III-5-2-3- Teneurs en goethite et hématite	156
III-6- Profil Ya7 (stade rouge jaune)	157
III-6-1- Domaine du proche infrarouge	157
III-6-2- Domaine du visible	158
III-6-2-1- Réflectance diffuse	158
III-6-2-2- Dérivée seconde	158
III-6-2-3- Teneurs en goethite et hématite	159
III-7- Profil Ya8 (stade beige ferrugineux)	160
III-7-1- Domaine du proche infrarouge	160
III-7-2- Domaine du visible	161
III-7-2-1- Réflectance diffuse	161
III-7-2-2- Dérivée seconde	161
III-7-2-3- Teneurs en goethite et hématite	162
III-8- Conclusion	163

IV- Conclusion du chapitre	164
Références	166
Chapitre 6, Réflectance diffuse et structure du sol	170
I- Structure du sol	171
I-1- Introduction	171
I-2- Notion d'agrégats	171
I-3- Définition de la porosité	172
I-4- Les différentes formes de l'eau - Notion de potentiel	173
I-5- Courbe de retrait d'un sol	175
II- Humidité et réflectance diffuse	176
II-1- Introduction	176
II-2- Protocole expérimental	177
II-3- Résultats	178
II-3-1- Domaine du visible	178
II-3-1-1- Sol ferrallitique	178
II-3-1-2- Sol ferrugineux et sol de surface	179
II-3-2- Domaine du proche infrarouge	180
II-4- Comparaison entre les 3 types de sol	181
III- Etude de classes d'agrégats	182
III-1- Réflectance diffuse	182
III-2- Dérivée seconde	183
IV- Conclusion	184
Références	186
<i>CONCLUSION GENERALE</i>	188
ANNEXES	193
Annexe 1 : techniques de dissolution sélective	194
Annexe 2 : Choix de la granulométrie des échantillons	197
Annexe 3 : spectroscopie Mössbauer	200
Annexe 4 : Analyses chimiques des horizons B2	208
Annexe 5 : Réflectance diffuse-Matière organique	211

LISTE DES FIGURES ET TABLEAUX

Les numéros des tableaux sont précédés de la lettre T

Extrait de la carte de Basse-Casamance (région de Ziguinchor)

- 1-1 : Principales unités structurales de l'Afrique de l'ouest
 - 1-2 : Coupe schématique du bassin sénégalais
 - 1-3 : Géologie du Sénégal et de la Gambie
 - 1-4 : Localisation des coupes et sondages géologiques en Basse-Casamance
 - 1-5 : Coupes géologiques en Basse-Casamance
 - 1-6 : Déplacement du front intertropical au cours de l'année
 - 1-7 : Fluctuation de la pluviométrie à Ziguinchor de 1930 à 1990
 - 1-8 : Evolution des isohyètes 1100 et 1500 mm en Casamance pendant les 30 dernières années
 - 1-9 : Relations pluviométrie-débits et hauteurs d'eau pour la Casamance et son affluent, le Guidel
 - 1-10 : Carte morphologique des estuaires de la Casamance
 - 1-11 : Aménagement des sols de mangrove pour la riziculture
 - 1-12 : Coupes schématiques de la végétation en Basse-Casamance
-

- 2-1 : Carte des sols de la zone tropicale
 - 2-2 : Esquisse pédologique de la Casamance
 - 2-3 : Relations kaolinite-fer dans un sol ferrallitique
 - 2-4 : Toposéquence de Yabone
-

- 3-1 : Différents comportements possibles d'un rayon lumineux au contact d'un solide
- 3-2 : Réflexion de la lumière par la surface d'un matériau coloré
- 3-3 : Spectre du halon entre 3000 et 200 nm
- 3-4 : Principe du spectrophotomètre en mode réflectance diffuse
- 3-5 : Exemple de variation de l'intensité de l'absorption en fonction de la longueur d'onde
- 3-6 : Spectre électromagnétique
- 3-7 : Spectres de réflectance diffuse visible de kaolinite, goethite et hématite
- 3-8 : Causes des couleurs

- 3-9 : Passage d'un électron de l'état de repos à un état excité
- 3-10 : Configuration électronique de Fe^{3+} sous l'action du champ cristallin
- 3-11 : Configuration de l'état stable de Fe^{3+} et quelques unes correspondant à des états excités
- T3-1 : Position des différentes transitions électroniques pour la goethite et l'hématite
- 3-12 : Spectres de réflectance diffuse visible de la goethite et l'hématite
- 3-13 : Modes de vibration de la molécule d'eau
- 3-14 : Spectres proche infrarouge de kaolinite, goethite et hématite
- 3-15 : Spectres de réflectance diffuse proche infrarouge et visible d'un sol ferrallitique et d'un sol ferrugineux
-
- 3-19 : Etapes successives pour aboutir au spectre de dérivée seconde
- 3-20 : Dérivées première et seconde d'une gaussienne
- 3-21 : Dérivée seconde de 2 gaussiennes proches et détermination des amplitudes résultantes
- 3-22 : Relation entre les amplitudes d'une gaussienne et de sa dérivée seconde
- 3-23 : Correspondance entre coordonnées chromatiques et paramètres colorimétriques
- T3-4 : Domaine de variation des teintes Munsell pour la goethite et l'hématite
- T3-5 : Paramètres de couleurs de goethites et d'hématite
- T3-6 : Valeurs des paramètres colorimétriques pour différents mélanges de goethite et hématite
-
- 4-1 : Variation maximale constatée dans les valeurs de réflectance lors de la série de mesures
- 4-2 : Evolution de la réflectance des matériaux jaune et bleu pour 2 longueurs d'onde
- T4-1a : Moyenne, écart-type et écart-type et écart-type relatif des 14 valeurs de réflectance pour diverses longueurs d'onde (matériau jaune)
- T4-1b : Mêmes paramètres, mais pour 5 mesures dans la même journée
- T4-2a : Moyenne, écart-type et écart-type et écart-type relatif des 14 valeurs de réflectance pour diverses longueurs d'onde (matériau bleu)
- T4-2b : Mêmes paramètres, mais pour 5 mesures dans la même journée
- 4-3 : Spectres de réflectance diffuse correspondant à plusieurs préparations de l'échantillon Ya1-6
- T4-3 : Moyenne, écart-type et écart-type et écart-type relatif des valeurs de réflectance de l'horizon Ya1-6 avec des préparations différentes
- T4-4 : Moyenne, écart-type et écart-type et écart-type relatif des valeurs de réflectance de

l'horizon Ya1-6 pour 10 mesures effectuées le même jour et avec la même préparation

- T4-5 : Moyenne et écart-type des paramètres colorimétriques de 10 mesures (Ya1-6)
- T4-6 : Moyenne et écart-type des paramètres colorimétriques de 10 mesures (Ya8-6)
- 4-4 : Paramètres de la courbe de dérivée seconde de Ya1-6
- T4-7 : Paramètres statistiques liés aux amplitudes (Ya1-9)
- T4-8 : Paramètres statistiques liés aux minima et aux largeurs des 3 bandes (Ya1-9)
- T4-9 : Paramètres statistiques liés aux amplitudes (Ya8-6)
- T4-10 : Paramètres statistiques liés aux minima et aux largeurs des 3 bandes (Ya8-6)
- 4-5 : Détermination des différents paramètres de dérivée seconde
- 4-6 : Courbes de dérivées secondes de 11 étapes de déferrification d'un échantillon de sol ferrallitique
- T4-13 : Composition minéralogique des échantillons bauxitiques
- T4-14 : Composition minéralogique des échantillons brésiliens
- T4-15 : Composition minéralogique des échantillons de Casamance
- 4-10 : Courbes de dérivée seconde des différents échantillons
- 4-11 : Détermination de l'amplitude par 3 méthodes différentes
- T4-16 : Comparaison des données Mössbauer et de dérivée seconde
- 4-12 : Zoom sur la bande de l'hématite
- T4-17 : Comparaison des données de dérivée seconde et de DRX
- 4-13 : Amplitudes A1, A2 et A3 des échantillons étudiés
- 4-14 : Corrélations A1-%goethite et A3-%hématite pour les sols de Yabone
-
- 5-1 : Toposéquence de Yabone
- T5-1 : Composition minéralogique des horizons B2
- 5-2 : Spectres de réflectance diffuse des horizons B2
- 5-3 : Variation des valeurs de réflectance à 650, 530, 445, 435 et 405 nm
- 5-4 : Courbes de dérivée seconde des horizons B2
- 5-5 Teneurs en hématite et goethite déterminées par dérivée seconde et analyses chimiques
- 5-6 Corrélations entre la réflectance à 530 nm et la teneur en hématite et Go/Go+He
- 5-7 : Corrélation entre l'indice de rougeur et l'amplitude de la bande de l'hématite

- 5-8 : Corrélation entre la longueur d'onde dominante et le rapport Go/Go+He
- 5-9 : Variation des amplitudes des bandes de la goethite et de l'hématite pendant un processus de déferrification (d'après Malengreau et al., 1995)
- 5-10 : Evolution de la longueur d'onde dominante en fonction du rapport Go/Go+He
- 5-11 : Distinction entre le fer actif et le fer inactif
- 5-12 : Courbes de réflectance diffuse et de dérivée seconde de Ya1-6, YA8-6 et Em3-7
- T5-2 : Analyses chimiques et teneur en oxydes de Ya1-6, Ya8-6 et Em3-7
- T5-3 : teneurs en carbone organique (%) des horizons de surface de Yabone
- 5-13 : Comparaison entre les horizons de surface et les horizons B2
- 5-14 : Corrélation entre la teneur en matière organique et la luminance
- 5-15 : Comparaison des corrélations R650/530-Y% entre les horizons de surface et B2
- 5-16 : Courbes de dérivée seconde des horizons de surface
- 5-17 : Teneurs en hématite et en goethite des horizons de surface. Comparaison avec les B2
- 5-18 : Corrélations entre R530 et la teneur en hématite ainsi que Go/Go+He
- 5-19 : Corrélations entre la longueur d'onde dominante et A1/A1+A3 (B) et entre A3 et IR (A)
- 5-20 : Evolution de Go/Go+He et de la longueur d'onde en surface et en profondeur
- 5-21 : Comparaison entre les spectres PIR des horizons de surface et les horizons B2 pour les profils 1 et 8
- 5-22 : Spectres de réflectance diffuse dans le proche infrarouge des horizons A1 à B2
- 5-23 : Réflectance diffuse du profil Ya1
- 5-24 : Courbes de dérivée seconde du profil Ya1
- 5-25 : Variation des teneurs en hématite et goethite avec la profondeur
- 5-26 : Spectres infrarouges du profil Ya3
- 5-27 : Réflectance diffuse du profil Ya3
- 5-28 : Courbes de dérivée seconde du profil Ya3
- 5-29 : Teneurs en goethite et hématite du profil Ya3
- 5-30 : Spectres IR du profil Ya4
- 5-31 : Réflectance diffuse du profil Ya4
- 5-32 : Courbes de dérivée seconde du profil Ya4
- 5-33 : Teneurs en hématite et goethite du profil Ya4

- 5-34 : Spectres IR du profil Ya5
- 5-35 : Comparaison des spectres PIR des horizons Ya4-1 et Ya5-1
- 5-36 : Réflectance diffuse du profil Ya5
- 5-37 : Courbes de dérivée seconde du profil Ya5
- 5-38 : Teneurs en hématite et goethite du profil Ya5
- 5-39 : Courbes PIR du profil Ya6
- 5-40 : Spectres de réflectance diffuse du profil Ya6 (visible)
- 5-41 : Courbes de dérivée seconde du profil Ya6
- 5-42 : Teneurs spectroscopiques en goethite et hématite. Comparaison avec CBD-Tamm
- 5-43 : Courbes PIR du profil Ya7
- 5-44 : Evolution en fonction de la profondeur de la réflectance des horizons Ya7
- 5-45 : Courbes de dérivée seconde des horizons du profil Ya7
- 5-46 : Teneurs spectroscopiques en oxyhydroxydes de fer. Comparaison avec CBD-Tamm
- 5-47 : Evolution de la réflectance dans le proche infrarouge des horizons du profil Ya8
- 5-48 : Réflectance diffuse du profil Ya8
- 5-49 : Courbes de dérivée seconde des horizons du profil Ya8
- 5-50 : Teneurs spectroscopiques en oxyhydroxydes de fer. Comparaison avec CBD-Tamm
- 5-51 : Variation de la teneur en hématite pour la toposéquence de Yabone
- 5-52 : Variation de la teneur en goethite pour la toposéquence de Yabone
-
- 6-1 : Macro et micro-porosité d'un sol
- T6-1 : Relations entre pression, p^F et diamètre maximal des pores remplis d'eau
- 6-2 : Courbes du potentiel matriciel
- 6-3 : Courbe de retrait d'un sol
- 6-4 : Variation des valeurs de réflectance d'un sol ferrallitique (terre fine) en fonction de la
teneur en eau
- 6-5 : Evolution de la réflectance d'une motte de sol ferrallitique en fonction de la teneur en eau
- 6-6 : Variation de la réflectance du sol ferrugineux et de l'horizon de surface Ya1-1
- 6-7 : Variation de la réflectance dans le proche infrarouge de Ya1-6, Ya8-5 et Ya1-1

6-7bis : Microstructure des sols Ya1-6 et Ya8-6

6-8 : Spectres de réflectance (proche infrarouge et visible) d'agrégats de différentes tailles (Ya1-6)

6-10 : Courbes de dérivée seconde des différentes classes d'agrégats

INTRODUCTION GENERALE

Les sols ferrallitiques et ferrugineux sont très répandus à la surface du globe. Si on définit le domaine tropical par la zone comprise entre les tropiques du Cancer et du Capricorne, alors 50 à 60% des sols sont ferrallitiques ou ferrugineux (Sanchez, 1976; Riou, 1990; Eswaran, 1993; Ségalen, 1994). Si on considère les sols cultivés, alors la proportion dépasse 70%.

La formation des sols ferrallitiques nécessite à la fois une température élevée et des précipitations abondantes (au moins 1500 mm par an). Comme cette formation s'étale sur des millénaires, la présence de ces sols dans une région est le témoignage d'un climat passé de type équatorial ou du moins tropical humide. Si on considère l'Afrique de l'Ouest, les auteurs estiment généralement que les sols ferrallitiques se sont formés au Pliocène et que la période du quaternaire n'est pas favorable à la ferrallitisation. C'est la raison pour laquelle Kaloga (1990) parle de « l'héritage ferrallitique ». Par conséquent, ces sols sont sensibles à toutes modifications de leur milieu : défrichage, mise en culture, sécheresse prolongée. Or, en Afrique de l'Ouest, depuis une trentaine d'année, une période de sécheresse semble s'être installée (Le Borgne, 1990). De plus, une forte démographie entraîne une augmentation des zones cultivées au détriment des forêts. De nombreuses études ont montré que la mise en culture des sols ferrallitiques provoque une dégradation de leur structure (Chauvel, 1977). On comprend donc que ces sols soient l'objet de nombreuses recherches, tant sur le plan de leur formation (Muller, 1987; Tardy, 1993), que de leur comportement lors d'une mise en culture (Moreau, 1993; Roose, 1980) ou bien de leur transformation en sol ferrugineux (Chauvel, 1977; Colleuille, 1994). Ainsi, en Basse-Casamance, Kaloga (1990) a étudié la « transformation de l'héritage ferrallitique ».

La composition des sols ferrallitiques (et des sols ferrugineux associés) est simple : quartz, kaolinite, oxyhydroxydes de fer (goethite et hématite). Leur principale caractéristique se situe au niveau de leur microstructure. En effet, si on considère les différents minéraux, on remarque qu'ils s'associent sous forme de microagrégats (il s'agit de « micropeds » au sens de Muller, 1987). De nombreuses études (Chauvel et al., 1976; Cambier et Prost, 1981; Cambier et Picot, 1988) montrent que les oxyhydroxydes de fer jouent un rôle essentiel dans la stabilité de la microagrégation. Pour étudier ces sols, il faut donc disposer de méthodes capables d'analyser le fer. Jusqu'à présent, la diffraction des rayons X (DRX) constituait la technique de routine par excellence (les méthodes chimiques sont plus longues et plus coûteuses). Elle permet en effet d'identifier les différentes phases, mais aussi de déterminer leur teneur. Cependant, la DRX n'est pleinement efficace que si les oxyhydroxydes de fer sont bien cristallisés et en teneur suffisante (1% s'ils sont très bien cristallisés). Or, dans les sols, les phases amorphes peuvent être abondantes et de plus, le pourcentage d'oxyhydroxydes de fer inférieur à 1% (comme en Basse-Casamance, Kaloga, 1990). Dans de telles conditions, l'interprétation des diffractogrammes devient problématique. Cela est d'autant plus vrai que les sols de Basse-Casamance contiennent plus de 70% de quartz. Or les pics du quartz peuvent masquer les pics

de la goethite. Il est nécessaire alors de se tourner vers une autre méthode, plus performante dans ces cas limites. Certes, mais laquelle?

La Spectroscopie en Réflectance Diffuse (SRD), tout simplement.

De nombreux auteurs (Kosmas et al., 1984 et 1986; Malengreau et al., 1994) ont en effet montré que cette méthode est capable d'identifier les différentes sortes d'oxyhydroxydes de fer et de les détecter jusqu'à des teneurs de l'ordre de 0, 01%. La SRD appliquée au domaine du visible présente 2 grands intérêts :

* A partir d'un spectre de réflectance diffuse, on peut déterminer des paramètres de couleurs parfaitement quantifiés (Cervelle et al., 1977). Leur détermination est donc indépendante de l'expérimentateur. Il est alors possible de comparer les résultats de différentes études effectuées dans des conditions identiques. Cette technique constitue donc un progrès considérable par rapport à la charte comparative Munsell utilisée par les pédologues. Comme la couleur des sols est provoquée par les oxyhydroxydes de fer (hors influence de la matière organique), on comprend que les données colorimétriques puissent apporter des renseignements précieux sur ces minéraux.

* La réflectance diffuse mesure la quantité d'énergie réfléchie par la surface d'un matériau. Il est donc possible de travailler à différentes échelles : au laboratoire, sur des échantillons centimétriques; sur le terrain, avec des parcelles d'environ 1 m² ; à partir d'images satellitaires, sur des surfaces kilométriques. Ce transfert nécessite de tenir compte de paramètres extra minéralogiques, comme le relief, l'angle d'acquisition des données, les effets de l'atmosphère, les caractéristiques des capteurs, etc. Cependant, le signal délivré par les oxyhydroxydes de fer est suffisamment puissant pour marquer les données satellitaires. Ainsi, des paramètres, établis en laboratoire peuvent être, après adaptation, appliqués aux images spatiales (Madeira, 1991).

On a vu que les sols ferrallitiques d'Afrique de l'Ouest sont soumis à des contraintes qui provoquent leur dégradation. Celle-ci peut être rapide, il est alors nécessaire d'assurer un suivi régulier de l'évolution de ces sols. La télédétection permet de remplir cette fonction. Cependant, pour interpréter solidement les données satellitaires, il faut d'abord connaître l'objet naturel. Pour cela, les études sur le terrain et en laboratoire sont toujours nécessaires.

D'un autre côté, l'interprétation des images spatiales est souvent contrariée par 2 paramètres « parasites » : l'humidité des sols et la matière organique.

Lors d'une phase d'humectation ou au contraire de sécheresse, les sols se comportent différemment selon leur texture (plutôt argileuse ou plutôt sableuse, par exemple) : en fin de

saison sèche, un sol ferrallitique a une teneur en eau quasiment identique d'une année sur l'autre, alors que pour un sol ferrugineux, la teneur en eau dépend de la durée de la période sèche (Humbel, 1976). Quand on regarde les évolutions des valeurs de réflectance d'un sol ferrallitique et d'un sol ferrugineux en fonction de la teneur en eau, on s'aperçoit qu'elles diffèrent (Brasset, 1991). Bédidi et al. (1992) ont montré que cette variation s'expliquait par une distribution différente de l'eau dans la porosité de ces sols.

Les oxyhydroxydes de fer et la matière organique absorbent dans le domaine du visible. Quand ces 2 constituants sont présents dans un sol, le signal du fer est modifié (Madeira, 1991). On comprend ainsi que lors d'une étude sur les oxyhydroxydes de fer, on élimine préalablement la matière organique. On procède ainsi sur les horizons de surface qui sont riches en matière organique (sauf en zone aride ou semi-aride). Or, les capteurs satellitaires n'analysent que la surface des sols. Si on se place dans l'optique d'une meilleure compréhension des données spatiales, il devient nécessaire d'étudier les sols sans traitement préalable.

Actuellement, les interactions entre la réflectance d'une part, l'humidité et la matière organique d'autre part sont mal connues. On voit donc que les études en laboratoire sont indispensables.

Les résultats de réflectance diffuse présentés dans cette introduction ont été acquis sur des sols de diverses origines, sans relations génétiques entre eux. Or, si on veut appréhender les transformations des sols ferrallitiques, il est nécessaire de travailler sur une succession de sols. Autrement dit, il faut procéder à l'échelle d'une toposéquence.

La toposéquence choisie est située près de Yabone (Basse-Casamance, Sénégal), à une vingtaine de km de Ziguinchor, sur la rive gauche du fleuve Casamance (voir carte de présentation). L'étude de cette toposéquence par spectroscopie en réflectance diffuse a bénéficié des résultats de Kaloga (1990) et Colleuille (1993, 1994) sur le plan pédologique et hydrophysique. Les sols ferrallitiques se situent au sommet de la toposéquence alors que les sols ferrugineux sont en bas de pente. Si on se place au niveau des oxyhydroxydes de fer, les variations des teneurs en goethite et hématite sont commandées par 2 paramètres essentiels : la matière organique en surface et le degré d'hydromorphie en profondeur. On peut également ajouter dans une moindre mesure la diminution de la qualité du drainage avec la profondeur pour certains profils. Ces 3 facteurs provoquent la diminution de la teneur en hématite (toujours) et en goethite (dans de moindres proportions). L'augmentation croissante de l'hydromorphie est responsable de la transformation des sols ferrallitiques en sol ferrugineux (Kaloga, 1990).

L'étude par spectroscopie en réflectance diffuse des sols de Yabone a donc pour objectif:

* de suivre la transformation de l'héritage ferrallitique par l'intermédiaire des oxyhydroxydes de fer (goethite et hématite),

* de vérifier la possibilité d'analyser le fer des horizons de surface, sans détruire la matière organique,

* de confirmer que la réflectance diffuse prend en compte le paramètre « structure du sol ».

Le mémoire a suivi le plan suivant :

Première partie : le cadre naturel

Chapitre 1 : Présentation de la Basse- Casamance (géologie, climat, hydrogéologie, végétation),

Chapitre 2 : Inventaire des sols. Définition d'un sol ferrallitique. Description de la toposéquence de Yabone.

Deuxième partie : Méthodes et techniques d'amélioration spectrale

Chapitre 3A : Réflectance diffuse, spectroscopies visible, infrarouge,

Chapitre 3B : dérivée seconde, colorométrie.

Troisième partie : Résultats

Chapitre 4 : Calibration (précision des mesures et calibration des paramètres de dérivée seconde par Mössbauer),

Chapitre 5 : transformation de l'héritage ferrallitique (étude des profils caractéristiques de la transformation des sols ferrallitiques)

Chapitre 6 : Contribution de la réflectance diffuse à l'étude de la structure d'un sol

REFERENCES

Bedidi A., Cervelle B., Madeira J., Pouget M., 1992b, Moisture effects on visible spectral characteristics of lateritic soils, *Sol Science* , Vol.153, N° 2, pp. 129-141.

Brasset Th., 1991, Influence de l'humidité sur les propriétés spectrales de sols latéritiques (visible et proche infrarouge), *Rapport DEA* , Paris7.

Cambier P. et Prost R., 1981, Etude des associations argile-oxyde : organisation des constituants d'un matériau ferrallitique, *Agronomie* , 1 (9), pp. 713-722

Cambier P. et Picot C., 1988, Nature des liaisons kaolinite-oxyde de fer au sein des microagrégats d'un sol ferrallitique, *Science du Sol* , Vol.26/4, pp. 223-238.

Cervelle B., Malézieux J.M. et Caye R., 1977, Expression quantitative de la couleur, liée à la réflectance diffuse, de quelques roches et minéraux, *Bull. Soc. fr. Minéral. Cristallogr.*, 100, pp. 185-191.

Chauvel A., 1977, Recherches sur la transformation des sols ferrallitiques dans la zone tropicale à saisons contrastées, *Travaux et Documents de l'O.R.S.T.O.M.*, Vol. 62, 511 p.

Chauvel A., Pédro G. et Tessier D., 1976, Rôle du fer dans l'organisation des matériaux kaoliniques. Etudes expérimentales, *Sciences du Sol* , n° 2, pp. 101-113

Colleuille H., 1993, Approches physique et morphologique de la dynamique structurale des sols. Application à l'étude de deux séquences pédologiques tropicales, *ORSTOM* , TDM 116, 312p. + annexes

Colleuille H., Kaloga B., Braudeau E. et Grimaldi M., 1994, Critères de différenciation des sols ferrallitiques et des sols ferrugineux tropicaux, *C. R. Acad. Sci. Paris* , t. 319, série II, pp. 1375-1382

Eswaran H., 1993, Assessment of global soil resources : current status and future needs, *Pédologie*, XLIII-1, pp. 19-39.

Humbel F.X., 1976, L'espace poral des sols ferrallitiques du Cameroun, *Travaux et documents de l'O.R.T.O.M.*, Vol. 54, 306 p.

Kaloga B., 1990, Relation entre transformations morphologiques et physico-chimique de l'héritage ferrallitique au Sénégal méridional, in « *Journées Laboratoires* », ORSTOM-Bondy, 18-20 septembre, pp. 81-102

Kosmas C. S., Curi N., Bryant R. B. and Franzmeier D. P., 1984, Characterization of iron oxide minerals by second-derivative visible spectroscopy, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 48, pp.401-405.

Kosmas C. S., Franzmeier D. P. and Schulze D. G., 1986, relationship among derivative spectroscopy, color, crystallite dimensions, and Al substitution of synthetic goethites and hematite, *Clays and Clay Minerals*, Vol 34, N° 6, pp.625-634.

Le Borgne J., 1990, La dégradation actuelle du climat en Afrique, entre Sahara et Equateur, in " *La dégradation des paysages en Afrique de l'Ouest* ", Ed. Richard J. F., AUPELF/Coop. Franç./ORSTOM/ENDA, Dakar, pp. 17-36

Madeira J., 1991, Etude quantitative des relations constituants minéralogiques - réflectance diffuse des latosols brésiliens : application à l'utilisation pédologique des données satellitaires TM (région de Brasilia), *Thèse de Doctorat* , Université de Paris VI, 239 p.

Malengreau N., 1994, Approche par spectroscopie optique des statuts du fer et du titane dans les matériaux kaolinitiques. Application au traçage des processus d'altération et d'érosion en régions tropicales humides, Thèse, Paris VI, 230 p. + annexes

Moreau R., 1993, Influence de la mise en culture et de la jachère forestière sur l'évolution des sols forestiers tropicaux, in « *La Jachère en Afrique de l'Ouest* », ORSTOM, Colloques et Séminaires, pp. 245-256

Muller J.P., 1987, Analyse pétrologique d'une formation latéritique meuble du Cameroun, Thèse d'état, Paris VII.

Roose E., 1980, Dynamique actuelle de sols ferrallitiques et ferrugineux tropicaux d'Afrique occidentale, *Thèse*, Orléans, 586 p.

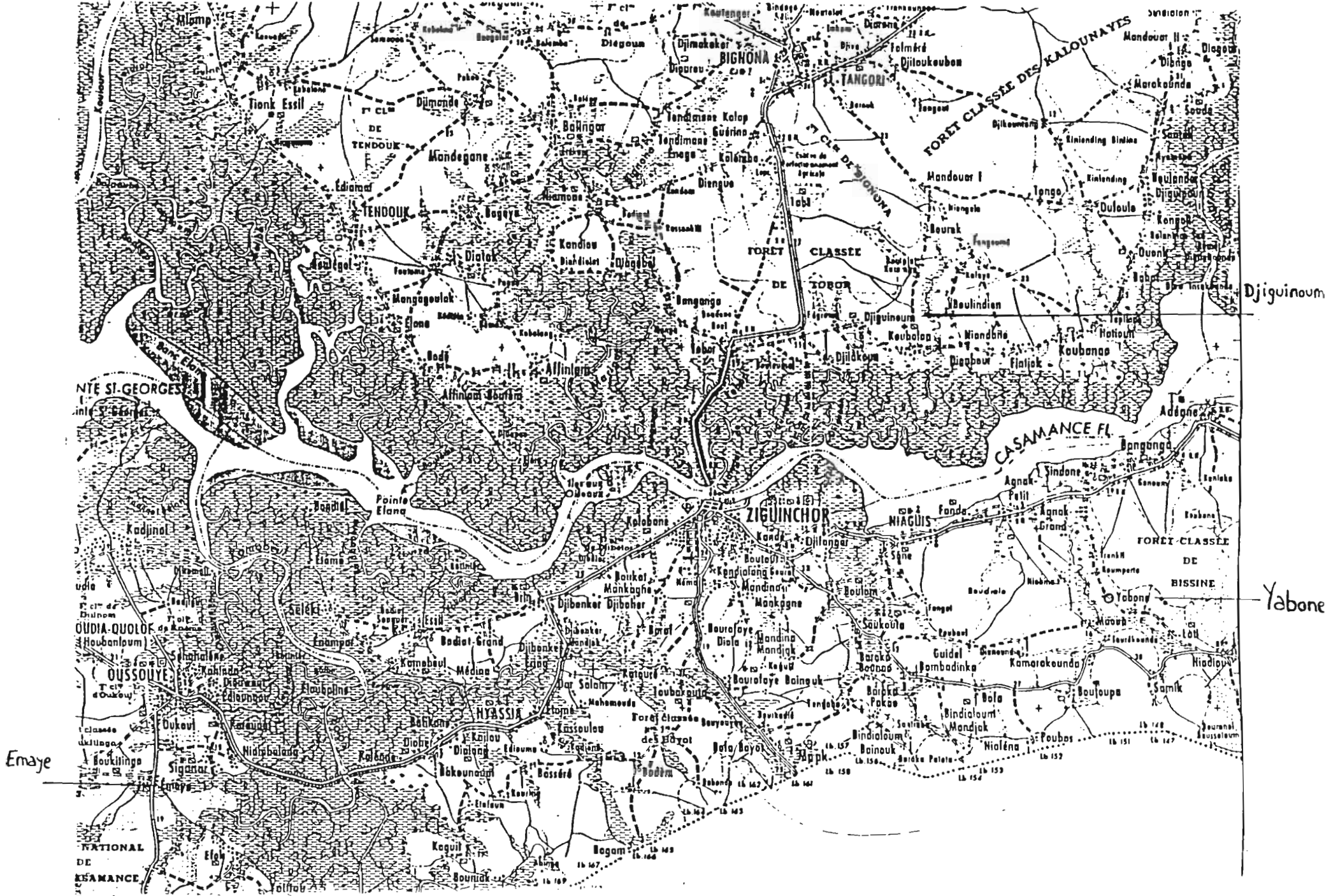
Riou G., 1990, L'eau et les sols dans les géosystèmes tropicaux, Masson, Collection Géographie, 222 p.

Sanchez P. A., 1976, Properties and management of soils in the tropics, Wiley and Sons, New York, 618 p.

Ségalen P., 1994, Les sols ferrallitiques et leur répartition géographique, *Etudes et Thèses*, ORSTOM, 3 tomes.

Tardy Y., 1993, Pétrologie des latérites et des sols tropicaux, *Masson*, 460 p.

La carte de la page suivante situe les différentes localités citées dans le texte (échelle approximative: 5 cm représente 12,5 km).



Djiginoum

Yabone

Emaye

NATIONAL
DE
CASAMANCE

PREMIERE PARTIE

LE CADRE NATUREL

INTRODUCTION

Les caractéristiques d'un sol dépendent de plusieurs facteurs : la roche dont il est issu (la roche-mère), le climat (température, importance et régularité des précipitations), l'altitude et le modelé, la vie (végétation, micro-faune, bactéries, champignons, etc) et la durée.

La transformation d'une roche en un sol constitue un vaste champ de recherche. Celui-ci comprend aussi bien la compréhension des phénomènes d'altération de la roche-mère que des mécanismes de la pédogénèse. La pédogénèse est le reflet des conditions climatiques, géomorphologiques et biologiques (pédoclimat). La formation d'un sol suppose donc une stabilité du climat pendant une durée plus ou moins longue. Lorsque le pédoclimat évolue, la pédogénèse peut également changer. C'est le cas actuellement en Afrique de l'Ouest. En effet, on assiste dans cette région à une diminution des précipitations qui fragilisent les sols qui se sont formés sous un climat plus humide.

Il est donc important de bien situer ces sols dans leur milieu naturel, d'autant plus que l'activité anthropique soumet ce milieu à une pression de plus en plus forte, ce qui entraîne (ou accentue) la dégradation des sols ferrallitiques.

Chapitre 1

La Basse - Casamance

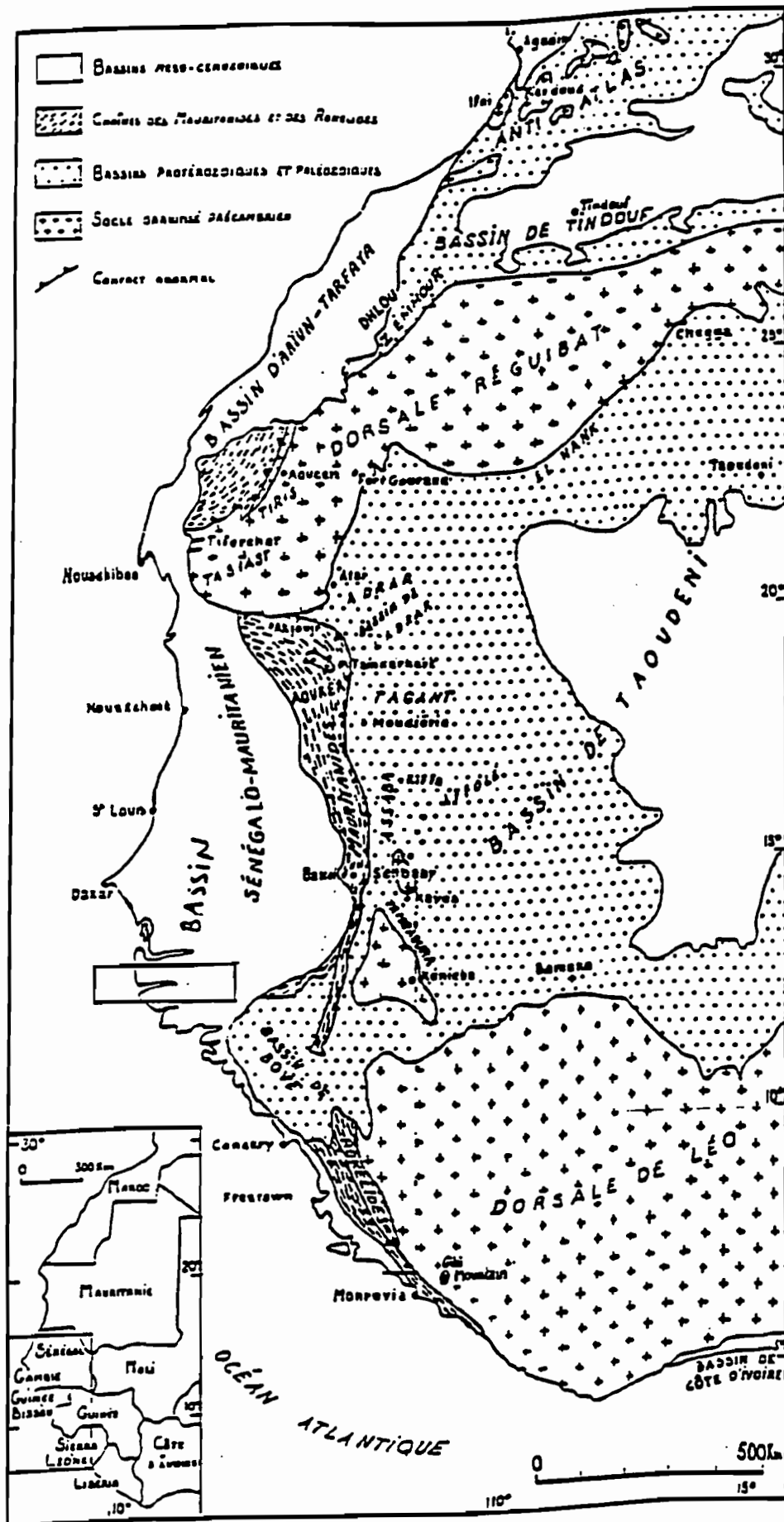


Fig.1 : Principales unités structurales de l'Afrique de l'ouest (Ponsard, 1985).
 Le rectangle indique l'emplacement de la Casamance.

I-ESQUISSE GEOLOGIQUE

La Casamance est située au sud du bassin sédimentaire sénégal-mauritanien (fig. 1-1). Ce bassin côtier est constitué de terrains secondaires (à partir du Jurassique supérieur) et tertiaires (Miocène compris), d'allure générale monoclinale et s'élevant légèrement d'Ouest en Est. La formation du bassin est liée à l'ouverture de l'Atlantique Nord (Liger, 1980). Sur la figure 1-2 (coupe située à la hauteur de Dakar), on retrouve effectivement la structure d'ensemble d'une marge passive. Sa subsidence a été importante et prolongée, l'ensemble des séries atteignant l'épaisseur de 7 000 m au niveau de la côte (fig. 1-2).

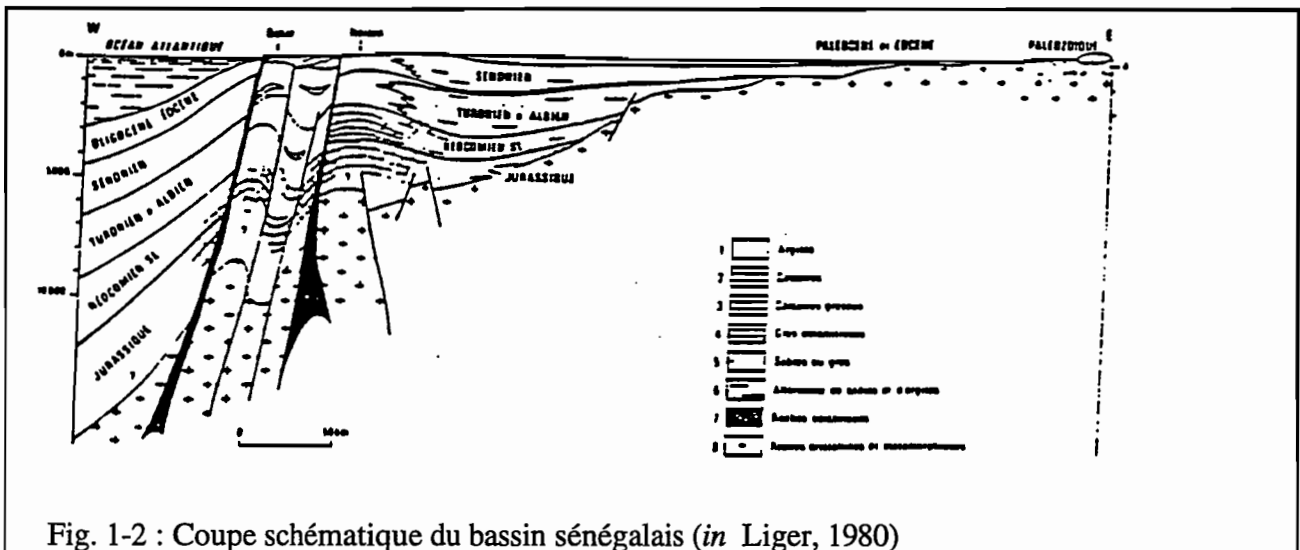


Fig. 1-2 : Coupe schématique du bassin sénégalais (in Liger, 1980)

En Casamance, les affleurements sont constitués de formations d'âge tertiaire (fig. 1-3). Le relief, peu accentué consiste en un plateau entaillé et morcelé par les digitations de nombreux marigots qui rejoignent la Casamance (Staimesse, 1967) et le point culminant est de 60 m. La figure 1-4 indique l'emplacement de sondages effectués en Basse-Casamance. Si on regarde les dépôts post-éocènes, on s'aperçoit qu'ils sont sablo-argileux (avec des niveaux marno-calcaires dans quelques sondages) (fig. 1-5). Ils correspondent à ce que l'on nomme traditionnellement le "Continental terminal". Il s'agit en réalité d'un faciès marin fortement transformé par une altération continentale (Tessier et al, 1975). Mais la situation est peut-être un peu plus complexe en bordure atlantique car il existe des traces de remaniement des grès argileux du Continental terminal lors des transgressions ultérieures (Diop, 1990), notamment la dernière, appelée Nouakchottien sur les côtes sénégal-mauritaniennes (Michel, 1973). Quoiqu'il en soit, on conservera par commodité le terme "continental terminal".

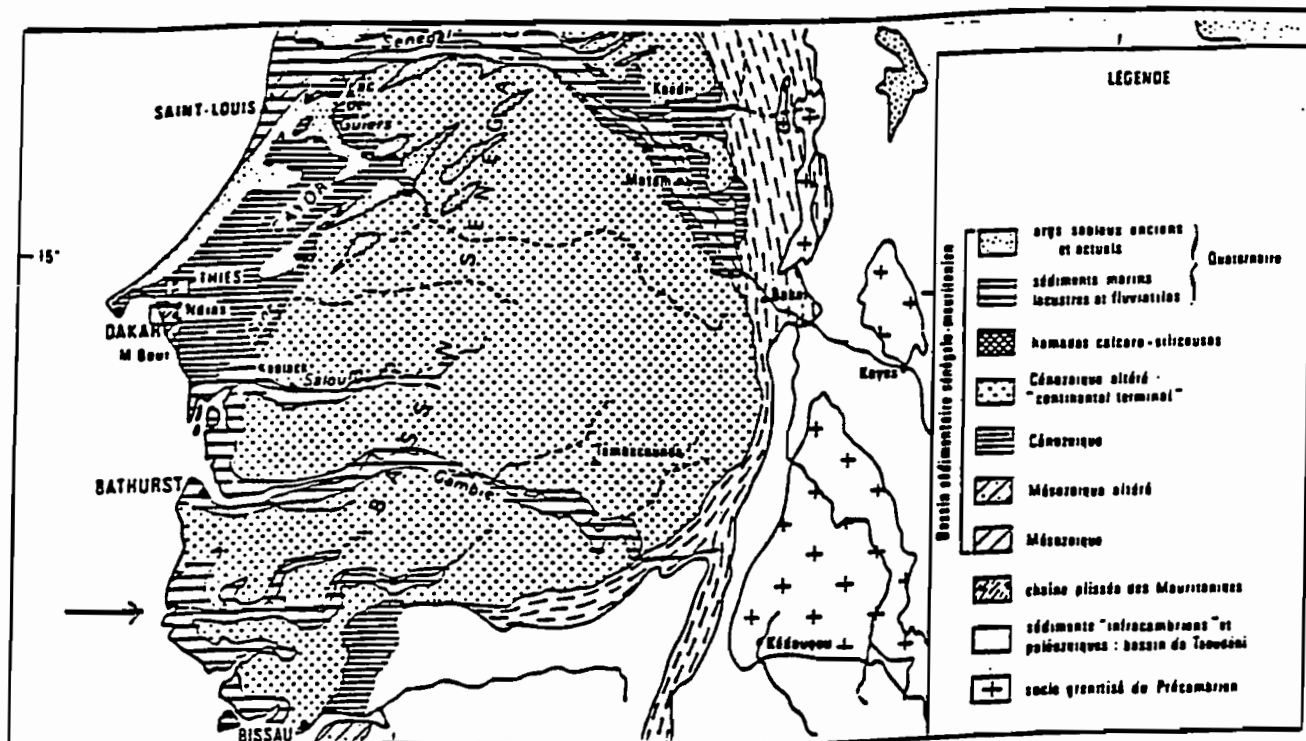


Fig.3 : Géologie du Sénégal et de la Gambie (d'après Nahon, 1976).
La flèche indique l'embouchure de la Casamance.

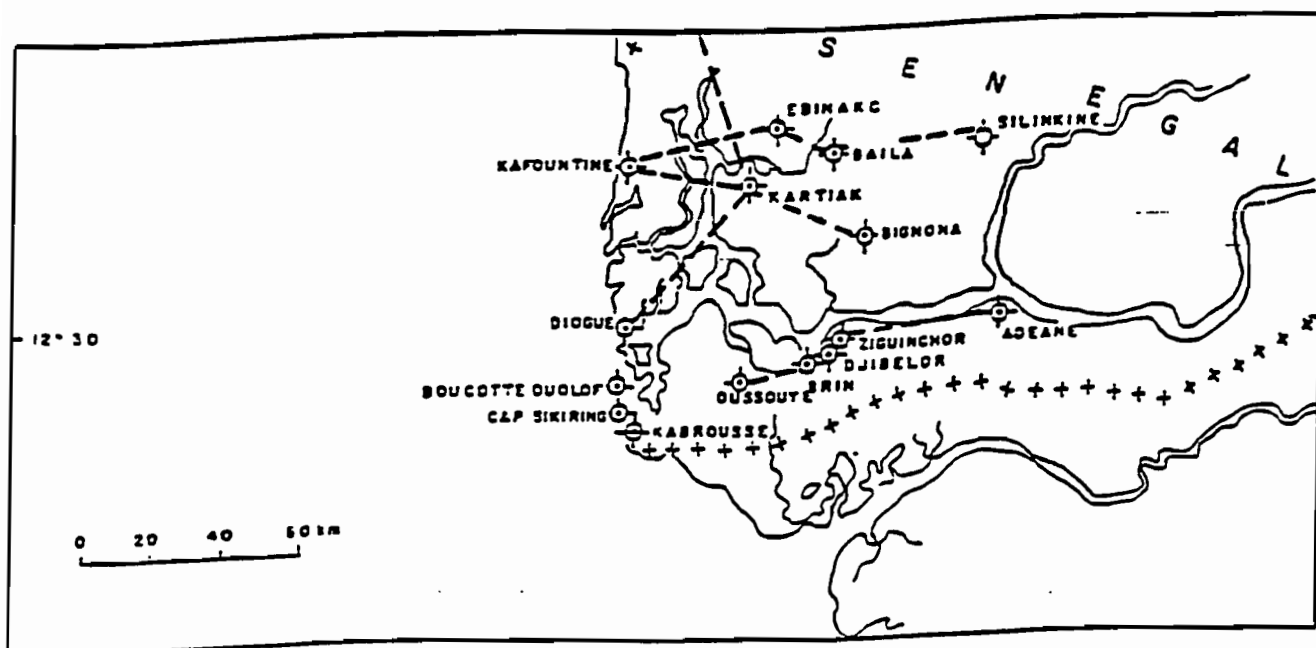


Fig. 4 : Localisation des coupes et sondages géologiques en Basse Casamance (Diop, 1990).

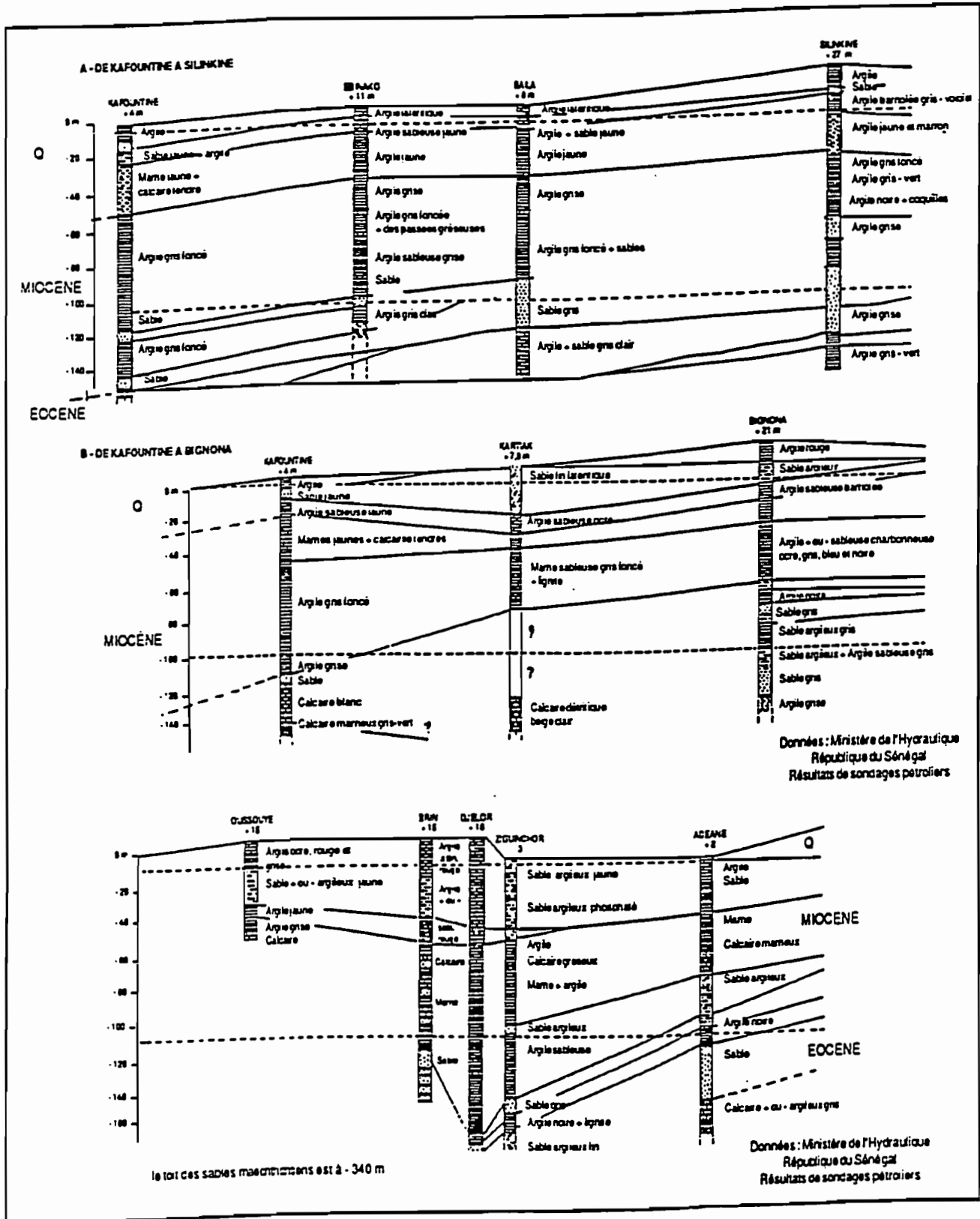


Fig. 5 : Coupes géologiques en Basse Casamance (Diop, 1990).

II- CLIMAT

Le climat de la Casamance et plus globalement de l'Afrique de l'ouest résulte du mouvement de plusieurs masses d'air. Les principales sont au nombre de 4 (Leroux, 1983):

- l'anticyclone des Açores,
- l'anticyclone de Sainte-Hélène,
- la cellule thermique continentale du Sahara (C.T.C.S.),
- le front intertropical (F.I.T.), appelé équateur météorologique.

En fait, la quasi-totalité des flux qui balaient la région sont dus à l'anticyclone des Açores (qui génère les alizés maritimes de direction NNW à W) et à la C.T.C.S. (qui engendre les alizés continentaux de direction NE à E), responsable de la migration du F.I.T. L'anticyclone des Açores et la C.T.C.S. engendrent des flux secs, l'anticyclone de sainte-Hélène et le F.I.T., des flux humides.

La figure 1-6 retrace cette migration et explique ainsi le type de climat que l'on trouve dans ces régions. Si on prend le cas de la Casamance (repérée par la ville de Ziguinchor), on a la situation suivante : tant que le F.I.T. se trouve au sud de la Casamance, les masses d'air sèches dominent : c'est la saison sèche. Elle dure de novembre à mai, soit 7 mois. Dès que le F.I.T. arrive au niveau de la Casamance, le régime des flux changent. En effet, leur moteur est l'anticyclone de Saint-Hélène. Initialement, ce sont des alizés, mais ils sont déviés après leur passage à l'équateur et deviennent des flux de mousson très instables. Cette mousson atlantique est responsable de l'ensemble des pluies de la région. La saison des pluies s'étale donc de juin à octobre, soit 5 mois, avec un maximum en août.

Si on considère la période 1931-1990, les précipitations moyennes annuelles à Ziguinchor sont de 1399 mm (Montoroi, 1992) et la température moyenne annuelle est de 26,5 ° C, avec une amplitude de 4,9 ° C.

Cette influence alternée entre les alizés maritimes et la mousson atlantique correspond à un climat tropical de type libéro-guinéen (Leroux, 1983).

Il faut souligner un fait très important : la pluviosité varie énormément d'une année sur l'autre (fig. 1-7), ce qui rend difficile l'établissement de comparaison. C'est pourquoi les spécialistes travaillent sur de grandes périodes (30 ans en général) (Michel, 1973). Cependant, si on compare la période 1933-1963 à la période 1968-1983, on peut se rendre compte que l'isohyète 1000 mm s'est déplacé d'une centaine de km (Le Borgne, 1988, 1990; Gavaud, 1990). La figure 1-8 illustre bien ce phénomène. Ainsi, à Ziguinchor, on observe la pluviosité annuelle moyenne suivante (fig. 1-7) :

1931-1950 : 1541 mm,
1951-1970 : 1524 mm,
1971-1990 : 1133 mm.

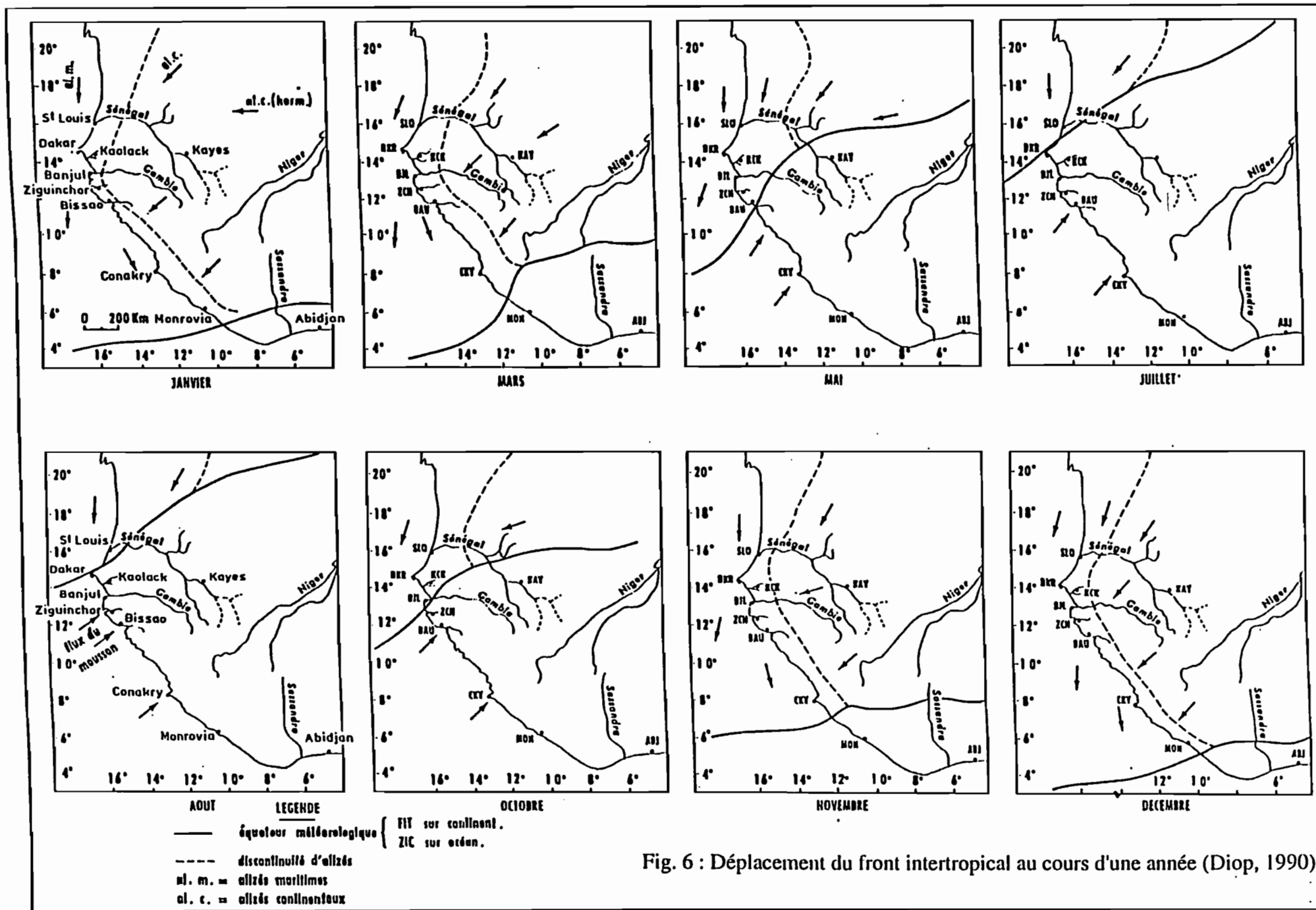


Fig. 6 : Déplacement du front intertropical au cours d'une année (Diop, 1990).

Ce phénomène de régression de la pluviosité se retrouve également plus à l'est, dans le Massif du Fouta Djallon (Orange, 1992). Ce massif a une grande importance car le Sénégal, la Gambie et le Niger y ont leur source.

D'une façon générale, cette tendance s'exprime à l'échelle de l'Afrique de l'ouest (Le Borgne, 1990). Cette situation, qui semble s'installer, amène certains auteurs à placer la Casamance franchement dans le domaine soudanien. Quoiqu'il en soit, cette péjoration climatique se traduit par une dégradation des milieux naturels et notamment des sols (Gavaud, 1990).

III- RIVIERES ET HYDROGEOLOGIE

III-1- Rivières

La Casamance est le cours d'eau principal de la région qui porte son nom. Son régime est tropical pur (Michel, 1973), c'est-à-dire que les hautes eaux coïncident avec la saison des pluies et l'étiage, avec la saison sèche. En dépit de la faiblesse générale de la pente du fleuve, l'écoulement est permanent, même les années sèches. D'un autre côté, il ne faut pas oublier que la Basse-Casamance est avant tout un milieu estuarien et donc soumis aux influences marines. La succession d'années sèches a provoqué une diminution du débit du fleuve et de ses affluents (fig. 1-9). La conséquence la plus spectaculaire est la modification du régime estuarien : jusque dans les années 1970, le régime était normal, c'est-à-dire que la salinité décroissait de l'aval vers l'amont; actuellement, c'est l'inverse, même en saison des pluies (Diop, 1990). Cette sursalure du fleuve et de ses affluents, mais aussi des nappes phréatiques et des sols est un phénomène très net et a pour conséquence une détérioration du milieu estuarien (dessiccation des sols, reprise de l'érosion éolienne, transformation de la mangrove saine en mangrove "chétive" et parfois même disparition des mangroves; Marius, 1985).

III-2- Hydrogéologie

En Casamance, on a recensé 4 aquifères (Diop, 1990). Le plus profond et le plus important est la nappe maestrichtienne. Sa profondeur varie : 600 m en Basse-Casamance contre 150 m en Haute-Casamance; à la base du Mio-Pliocène, on trouve la nappe semi-profonde, de structure complexe (faciès variés); dans les niveaux sableux pliocènes, on trouve un autre aquifère alimenté localement par infiltration; enfin, dans les niveaux d'altération du continental terminal, se trouve la nappe superficielle. Malgré des débits faibles et des profondeurs de puisage parfois impressionnant (25 m), cet aquifère renferme des réserves considérables ($850\ 000\ \text{m}^3\ \text{j}^{-1}$) et alimente de nombreux villages (Travi, 1993). Cette nappe superficielle est alimentée par les eaux de pluie annuelle. Cette alimentation

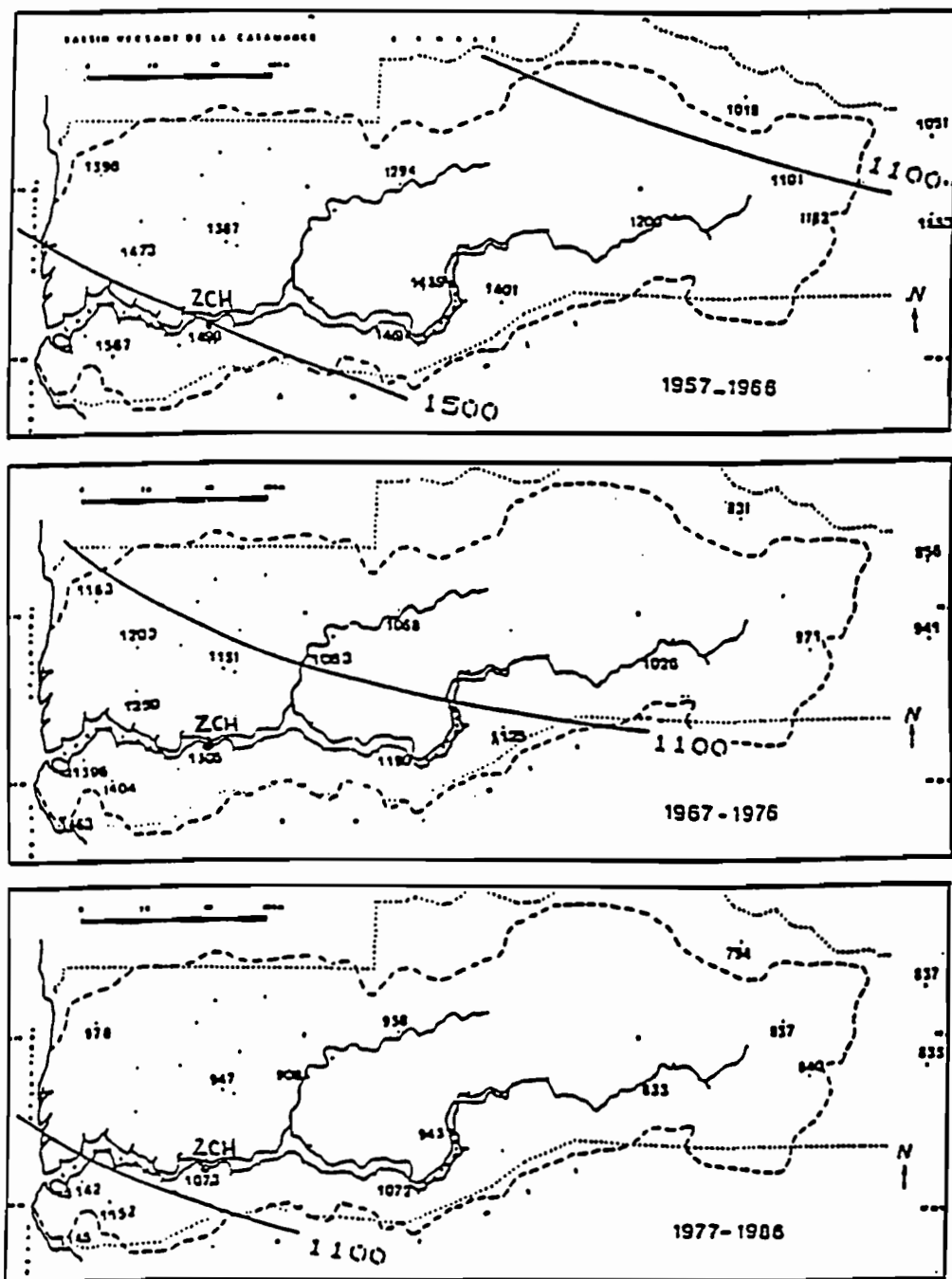
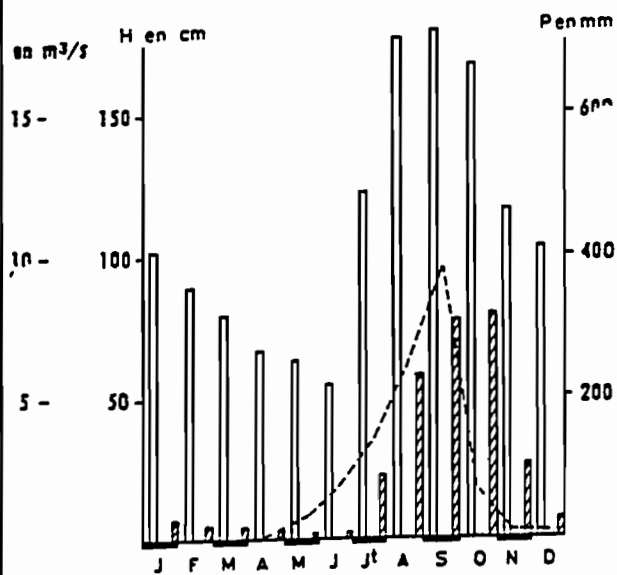
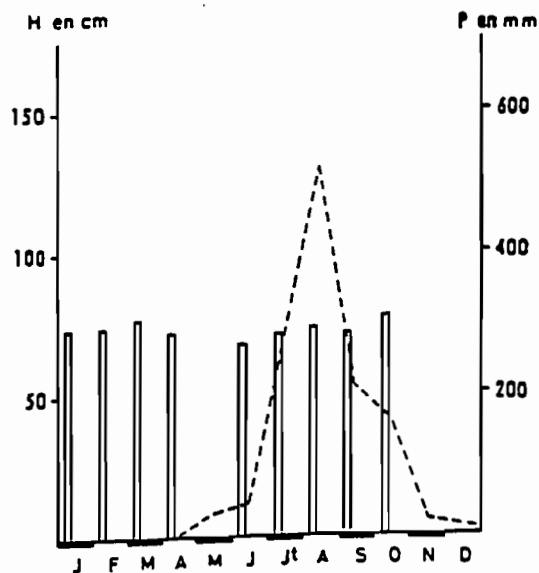


Fig.8 : Évolution des isohyètes 1100 et 1500 mm en Casamance pendant les 30 dernières années (d'après Dacosta, 1989). ZCH = Ziguinchor.



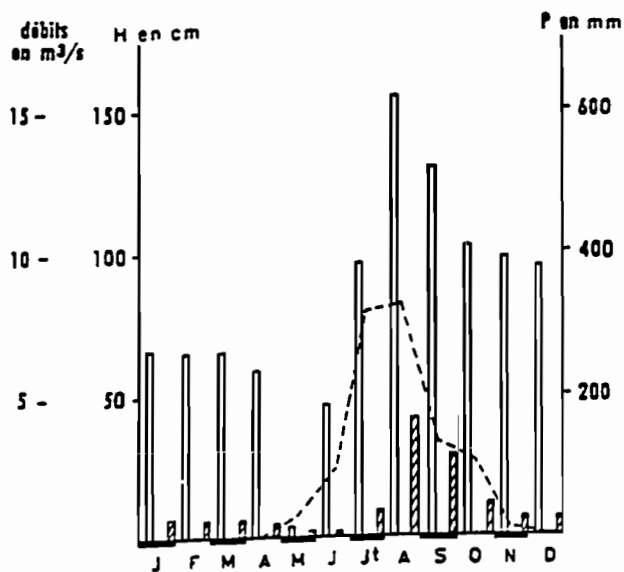
(62) LA CASAMANÇE A KOLDA - 1976 - 1977

— hauteur d'eau moyenne en cm
 ▨ débits moyens du cours d'eau en m^3/s
 - - - pluviométrie de la station la plus proche
 (KOLDA - 1976)



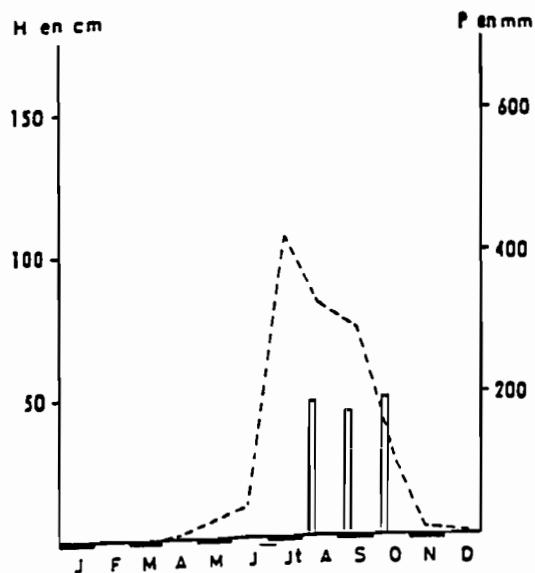
(50) GUIDEL A SOUKOUTA - 1976 - 1977

— hauteur d'eau moyenne en cm
 - - - pluviométrie de la station la plus proche
 (ZIGUINCHOR - 1976)



(65) LA CASAMANÇE A KOLDA - 1981 - 1982

— hauteur d'eau moyenne en cm
 ▨ débits moyens du cours d'eau en m^3/s
 - - - pluviométrie de la station la plus proche
 (KOLDA - 1981)



(50) GUIDEL A SOUKOUTA - 1981 - 1982

— hauteur d'eau moyenne en cm
 - - - pluviométrie de la station la plus proche
 (ZIGUINCHOR - 1981)

Fig. 9 : Relations pluviométrie - débits et hauteurs d'eau pour la Casamance et son affluent le Guidel (Diop, 1990).

varie selon la nature des sols, la pente, l'évapotranspiration. En fait, l'alimentation de la nappe semble surtout conditionnée par l'existence d'un niveau cuirassé qui évacue une grande partie des eaux d'infiltration vers les marigots. seule une faible fraction des eaux traverse le niveau cuirassé et alimente la nappe (Staimesse, 1967). En raison du déficit pluviométrique, le toit de la nappe est descendu de plusieurs mètres sur la totalité de la Casamance. En effet, la nappe se situait au maximum à 15 m de profondeur dans les années 60 (Staimesse, 1967).

Dans la zone littorale, la nappe semi-profonde, la nappe sableuse, la nappe superficielle et par conséquent les sols sont fortement contaminées par les eaux sursalées (Mougenot, 1990)

IV- VEGETATION

La Basse-Casamance est une région de transition entre la forêt claire et la savane humide. La répartition actuelle est la conséquence de la diminution des précipitations et des dégradations engendrées par l'activité humaine. La situation de cette région, à l'embouchure d'un fleuve, lui donne une spécificité par rapport à l'intérieur du pays, d'où son autre appellation : Casamance maritime.

On peut diviser cette région en 2 grands milieux naturels, la mangrove et la forêt.

IV-1- La mangrove

L'estuaire de la Casamance est dominée par la mangrove (fig. 1-10), espèce adaptée aux conditions spéciales de ce milieu (forte salinité, hydromorphie permanente, fluidité du support vaseux). On peut distinguer 3 sortes de mangrove (Diop, 1990) :

- une mangrove primaire, rare à présent;
- une mangrove secondaire, résultant de l'exploitation de la mangrove primaire, très fréquente;
- une mangrove aménagée en rizières, fréquente.

Les mangroves hautes sont constituées de *Rhizophora racemosa* , les mangroves basses de *Rhizophora mangle* (cette mangrove à Rhizophoras est appelée mangrove rouge). Sur les vasières supérieures, submergées irrégulièrement, se développe une mangrove adaptée à une salinité plus élevée, *Avicennia africana* (mangrove "blanche").

Comme on l'a vu plus haut, les précipitations moindres enregistrées ces 20 dernières années ont entraîné une sursalure des cours d'eau, des nappes superficielles et des sols. Cette hausse de la salinité a pour principale conséquence l'augmentation des surfaces dénudées (la mangrove ne peut plus se maintenir) appelées "tannes" (Marius, 1985).

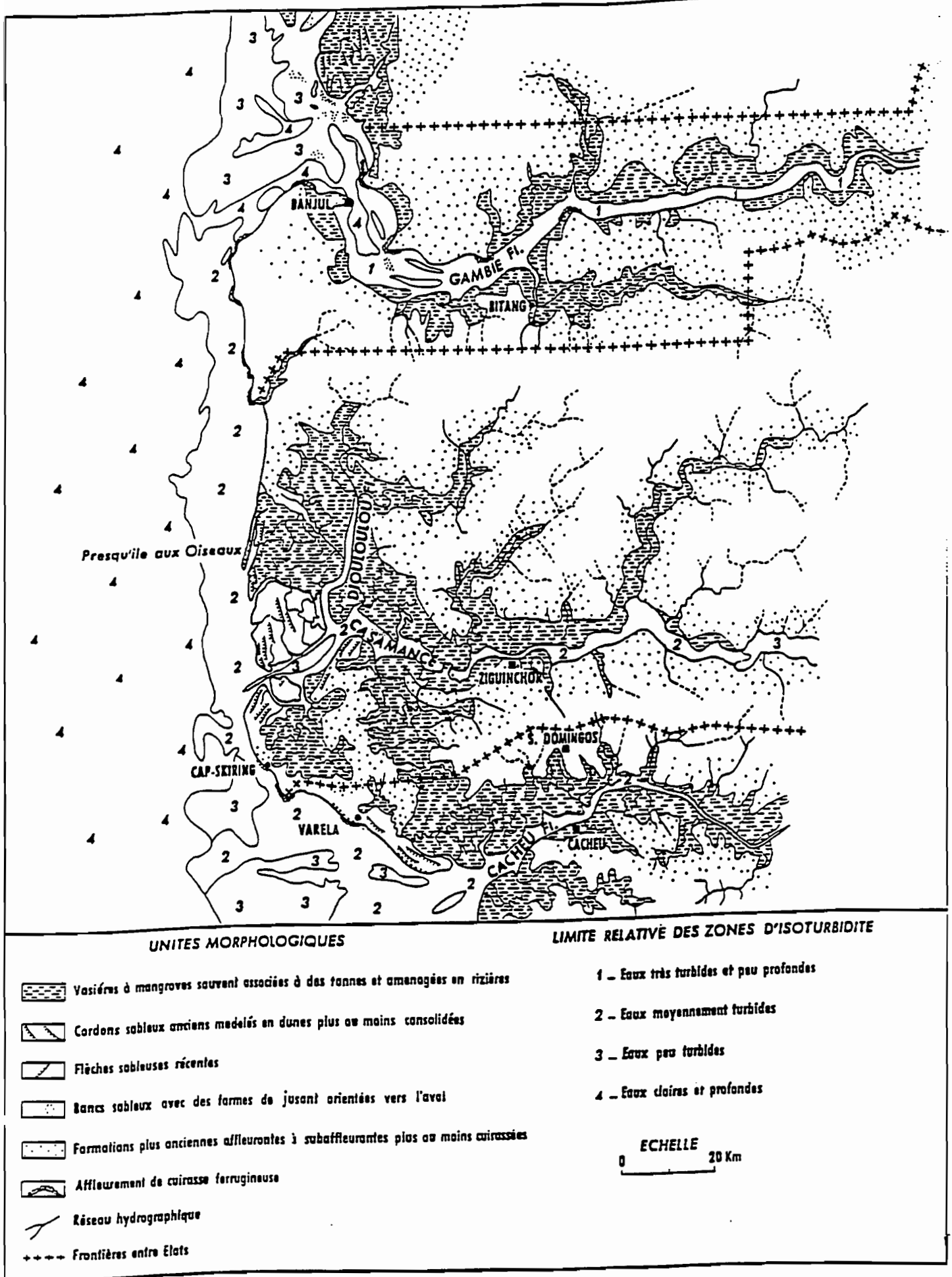


Fig. 10 : Carte morphologique des estuaires de la Gambie (Gambie), de la Casamance (Sénégal) et du Rio Cacheu (Guinée Bissau), (Diop, 1990).

IV-2- La végétation des plateaux

Les plateaux sont surmontés d'une forêt sèche relictuelle à espèces semi-décidues (Ségalen, 1994). Mais la dégradation d'origine anthropique (feux de "brousse", par exemple) conduit à l'introduction d'espèces typiques d'une savane arborée comme le baobab, résistantes aux incendies (Condamin, 1988). De plus l'exploitation de certaines variétés modifie encore plus le milieu naturel. C'est ainsi que Montoroi (1992) distingue 3 zones dans le bassin versant de Djiguinoum (en face de Yabone, sur l'autre rive de la Casamance, voir carte de présentation) : la forêt sèche, la forêt galerie et la palmeraie.

La forêt non dégradée présente uniquement des espèces guinéennes. La seule forêt que l'on puisse encore qualifier de primitive se trouve dans le Parc National de Basse-Casamance, au sud d'Oussoye (Condamin, 1988). Ailleurs, les essences sont qualifiées de soudano-guinéennes. Si on reprend l'exemple de Djiguinoum, pour la forêt on a les espèces suivantes (Montoroi, 1992) : *Cordyla pinnata* , *Bombax costatum* , *Daniella oliveri* , *Khaya senegalensis* , *Combretum nigricans* , *Terminalia macroptera* . La présence plus ou moins importante d'une strate herbacée (Pennisetum, Andropogon, par ex.) est le témoin du passage à une savane arborée.

La palmeraie est composée de *Elaeis guinensis* (palmier à huile) que les villageois préservent pour le bois d'oeuvre, l'huile, le vin de palme.

La forêt galerie est constitué de diverses essences (*Cola cordifolia* , *Pterocarpus erinaceus*) associées à des arbustes (*Combretum micranthus* , *Acacia macrostachya*) et des herbacées.

IV-3- Le milieu agricole

Le défrichement de la forêt a entraîné la constitution d'une savane arborée anthropique ou secondaire, pour reprendre les termes de Avenard (1990). A côté des essences préservées pour leur grande taille, on trouve des espèces à fruits comestibles (Montoroi, 1992) : *Parkia biglobosa* , *Borassus aethiopicum* , *Adansonia digitata* (baobab), *Parinari excelsa* (pommier du Cayor), *Ceiba pentandra* (fromager), *Faidherbia albida* , manguiers, orangers, citronniers. Les champs sont consacrés à la culture de l'arachide, du mil et du sorgho. Ces cultures sèches sont récentes, 40 ans environ (Michel, 1990).

Car la culture traditionnelle par excellence est celle du riz (fig. 1-11); en effet, d'après certains spécialistes, cette région de l'Afrique est une aire originelle de domestication du riz (Staimesse, 1967). Cependant, on assiste au déclin de la riziculture (en partie à cause de la sécheresse) et les villageois s'orientent vers des cultures sèches destinées à l'exportation, légumes et surtout arachide. La culture à outrance de l'arachide est lourde de conséquences. D'une part, elle se fait au détriment du mil et du sorgho (cultures vivrières) et de l'autre, elle provoque un défrichage intense de la forêt des plateaux. Les sols sont alors fragilisés et se dégradent sous l'action du ruissellement.

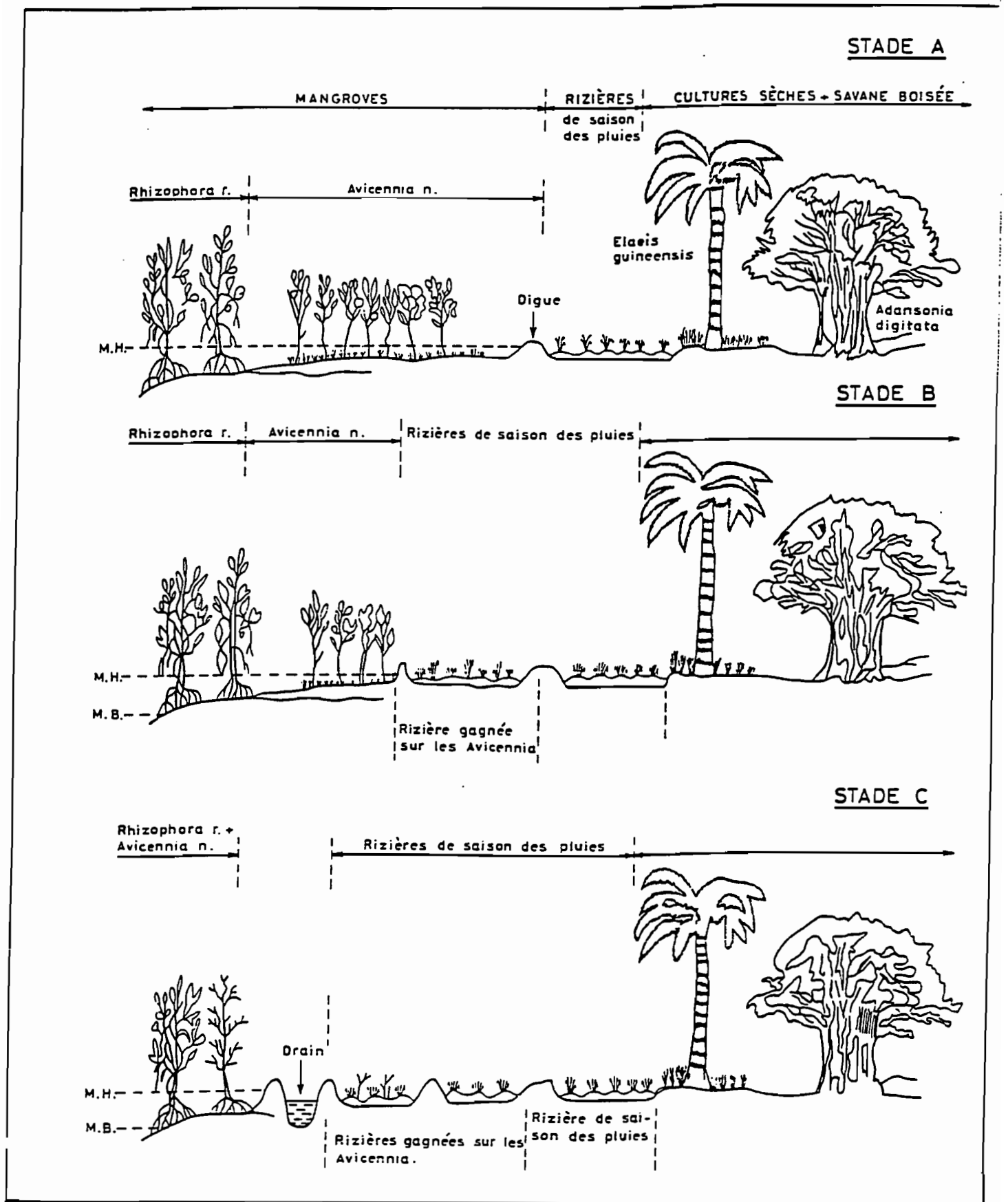
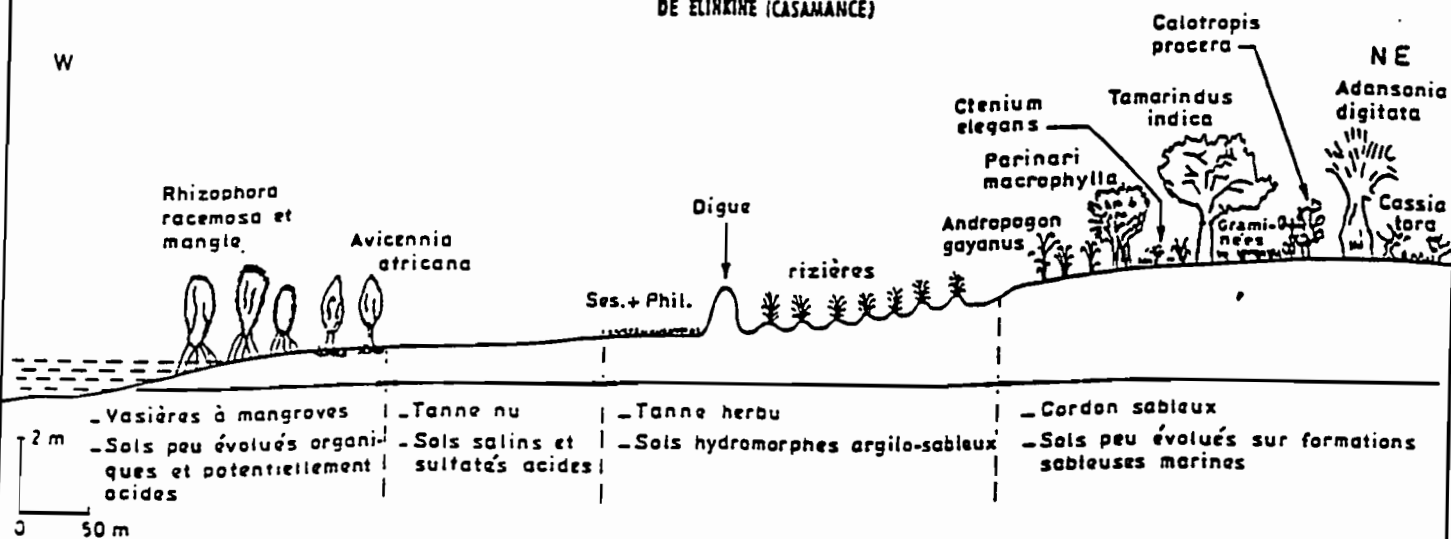


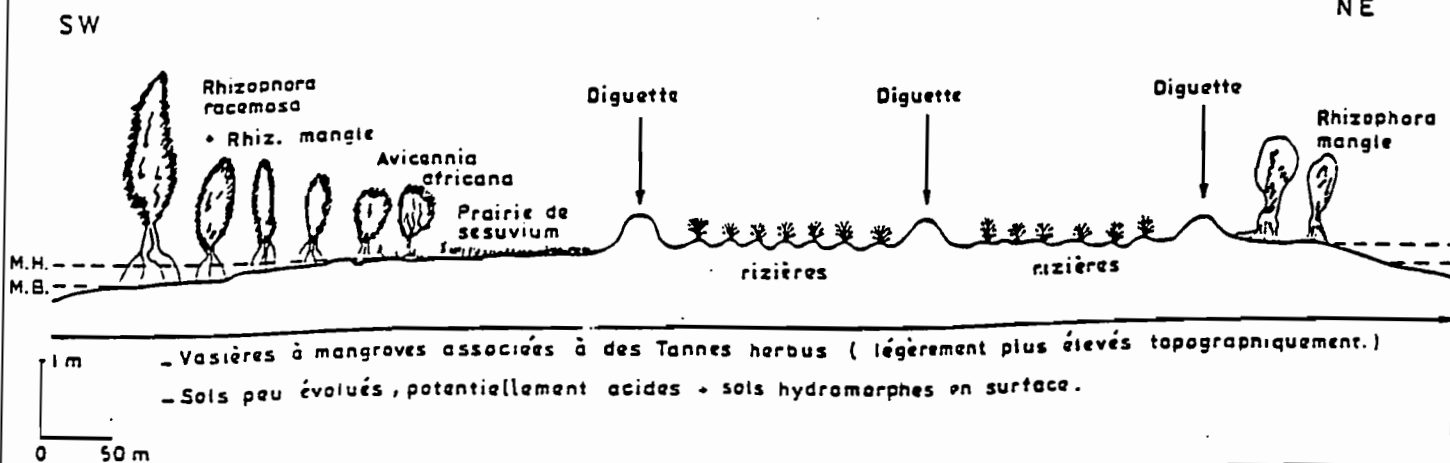
Fig. 11 : Aménagement des sols de mangrove pour la riziculture (in Diop, 1990).

L'ensemble du milieu naturel de Basse-Casamance est schématisé sur la figure 1-12.

A - COUPE SCHEMATIQUE DE LA VEGETATION AU S. E. DE ELINKIHE (CASAMANCE)



B - COUPE SCHEMATIQUE DE LA VEGETATION AU S. DE DE DJIKOMAIT EN CASAMANCE



C - COUPE SCHEMATIQUE DE LA VEGETATION DE L'ESTUAIRE ET DU PLATEAU EN CASAMANCE

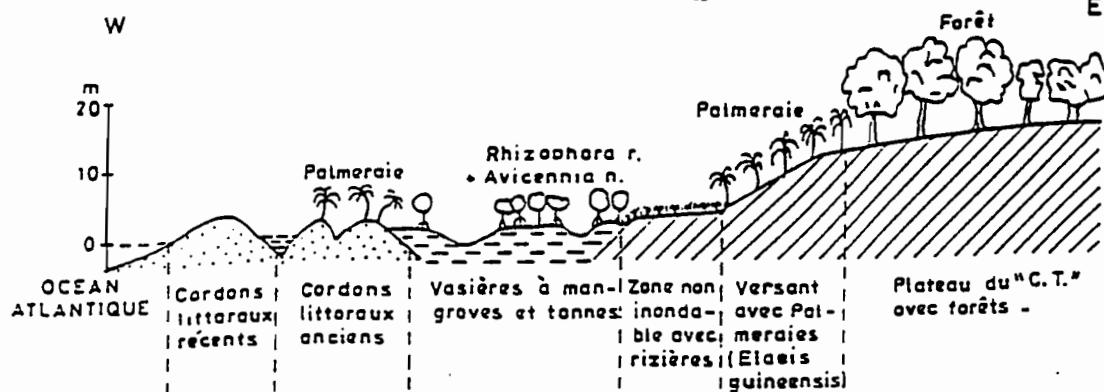


Fig. 12 : Coupes schématiques de la végétation en Basse-Casamance (Diop, 1990).

REFERENCES

Avenard J. M., 1990, La savane, conditions et mécanismes de la dégradation des paysages, *in " La dégradation des paysages en Afrique de l'ouest "* , Ed. Richard J. F., AUPELF/Coop. Franç./UICN/ORSTOM/ENDA, Dakar, pp. 55-76

Chauvel A., 1977, Recherches sur la transformation des sols ferrallitiques dans la zone tropicale à saisons contrastées, *Travaux et Documents de l'ORSTOM* , n° 62, 532 p.

Condamin M., 1988, Dégradation anthropique des forêts de Basse-Casamance, *Notes de Biogéographie* , 3, Département de Géographie, Dakar, pp. 115-120

Dacosta H., 1989, Précipitations et écoulements sur le bassin de la Casamance, *Thèse 3e cycle* , UCAD, Dakar

Diop S., 1990, La côte ouest-africaine du Saloum (Sénégal) à la Mellacorée (Rép. de Guinée), *Etudes et thèses* , Ed. de l'ORSTOM, 379 p. + 5 pl. hors texte

Gavaud M., 1990, Nature et localisation de la dégradation des sols au Sénégal, *in " La dégradation des paysages en Afrique de l'ouest "* , Ed. Richard J. F., AUPELF/Coop. Franç./UICN/ORSTOM/ENDA, Dakar, pp.95-110

Le Borgne J., 1988, La pluviométrie au Sénégal et en Gambie, *Un. Cheikh Anta Diop, Dakar* , 94 p.

Le Borgne J., 1990, La dégradation actuelle du climat en Afrique, entre Sahara et Equateur, *in " La dégradation des paysages en Afrique de l'ouest "* , Ed. Richard J. F., AUPELF/Coop. Franç./UICN/ORSTOM/ENDA, Dakar, pp.17-36

Le Brusq J. Y., Loyer J. Y., Mougenot B. et Carn M., 1987, Nouvelles paragenèses à sulfates d'aluminium de fer et de magnésium, et leur distribution dans les sols sulfatés acides du Sénégal, *Sciences du sol* , 3, 25, pp. 173-184

Leroux M., 1983, *Le climat de l'Afrique tropicale*, éd *Champion* , 633 p

Liger J. L., 1980, Structure profonde du bassin côtier sénégal-mauritanien. Interprétation de données gravimétriques et magnétiques, *Trav. Lab. Sci. Terre* , Saint-Jérôme, Marseille, série B, n° 16, 158 p.

Marius C., 1985, Les mangroves du Sénégal. Ecologie, pédologie, géochimie, mise en valeur et aménagement, *Coll. Travaux et Documents de l'ORSTOM* , n° 193, 357 p.

Michel P., 1973, Les bassins des fleuves Sénégal et Gambie, étude géomorphologique, *Mémoires ORSTOM* , 3t., 743 p.

Michel P., 1990, La dégradation des paysages au Sénégal, in " *La dégradation des paysages en Afrique de l'ouest* " , Ed. Richard J. F., AUPELF/Coop. Franç./UICN/ORSTOM/ENDA, Dakar, pp.37-53

Montoroi, J. P., 1992, Etude morpho-pédologique du bassin versant de Djiginoum (Basse Casamance), *ORSTOM* , Dakar, 74 p.

Mougenot B., 1990, Caractéristiques spectrales de surfaces salées à chlorures et sulfates (Sénégal), *2e Journées de Télédétection : caractérisation et suivi des milieux terrestres en régions arides et tropicales*, ORSTOM, pp. 49-70

Nahon D. B., 1991, Introduction to the petrology of soils and chemical weathering, *Wiley-Interscience* , 313 p.

Orange D., 1992, Hydroclimatologie du Fouta Djallon et dynamique actuelle d'un vieux paysage latéritique (Afrique de l'ouest), *Sciences Géologiques* , n° 93, 198 p.

Ponsard J. F., 1985, La marge du craton ouest-africain du Sénégal à la Sierra Leone. Interprétation géophysique de la chaîne panafricaine et des bassins du protérozoïque à l'actuel, *Trav. Lab. Sci. Terre* , Saint Jérôme, Marseille, série B, n° 25, 198 p.

Ségalen P., 1994, Les sols ferrallitiques et leur répartition géographique, *Etudes et Thèses* , ORSTOM, 3 tomes.

Staimesse J. P., 1967, Contribution à l'étude des sols jaunes de Basse-Casamance, ORSTOM, Rapport de stage, Dakar, 112 p.

Tessier F., Flicoteaux R., Lappartient J. R., Nahon D. et Triat J. M., 1975, Réforme du concept de Continental terminal dans les bassins côtiers de l'ouest africain, *IXe Congr. Int. de Sédimentologie* , Nice, t. 1, pp. 207-211

Travi Y., 1993, Hydrogéologie et hydrochimie des aquifères du Sénégal. Hydrogéochimie du fluor dans les eaux souterraines, *Sciences Géologiques* , n° 95, 157 p.

Chapitre 2

Ferrallitisation, sol ferrallitique

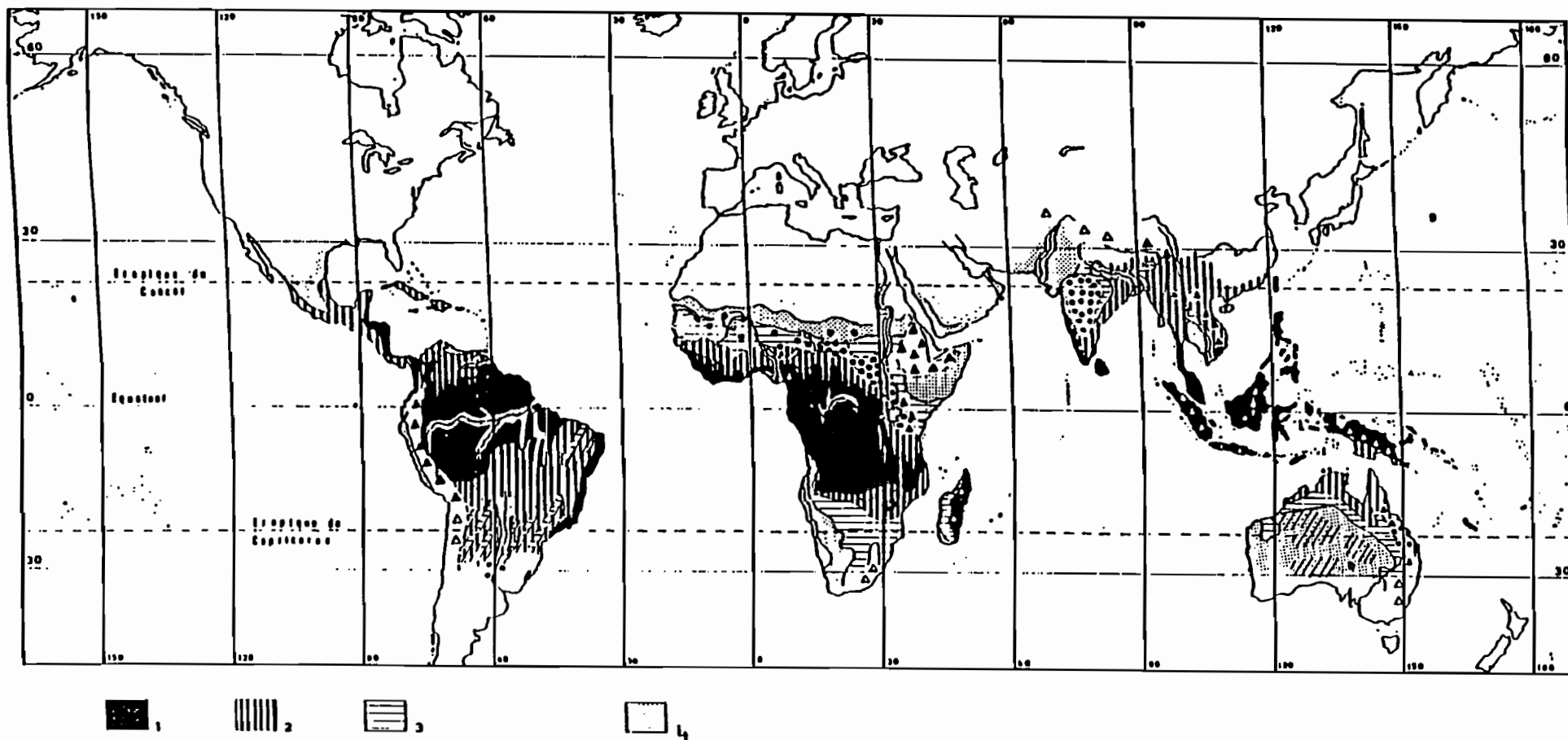


Fig. 2-1: Carte des sols de la zone tropicale (Riou, 1990).

Légende simplifiée :

1- Sols ferrallitiques

2- Sols ferrallitiques et ferrugineux tropicaux

3- Sols ferrugineux tropicaux

4- Sols tropicaux des régions subarides (Sahel, par exemple).

I- LES SOLS DE BASSE-CASAMANCE

La carte des sols d'Afrique montre que la Casamance occupe une situation particulière. Elle se situe en effet dans le domaine de coexistence des sols ferrallitiques et ferrugineux (fig. 2-1). Cette caractéristique a fait travailler de nombreux chercheurs (Maignien, 1961; Michel, 1973; Chauvel, 1977, par exemple).

En fait, il faut souligner que les sols ferrugineux tropicaux associés aux sols ferrallitiques sont différents des autres sols ferrugineux tropicaux. En effet, dans un cas, les sols ferrugineux tropicaux sont issus de sols ferrallitiques et sont appelés « sols ferrugineux tropicaux polygéniques » alors que dans l'autre cas, les sols ferrugineux tropicaux sont directement issus de l'altération d'une roche-mère. On parle alors de « sols ferrugineux tropicaux climaciques ». Cette distinction, qui n'apparaît pas dans la classification française des sols (CPCS, 1967), sera faite dans le nouveau référentiel pédologique en cours d'élaboration.

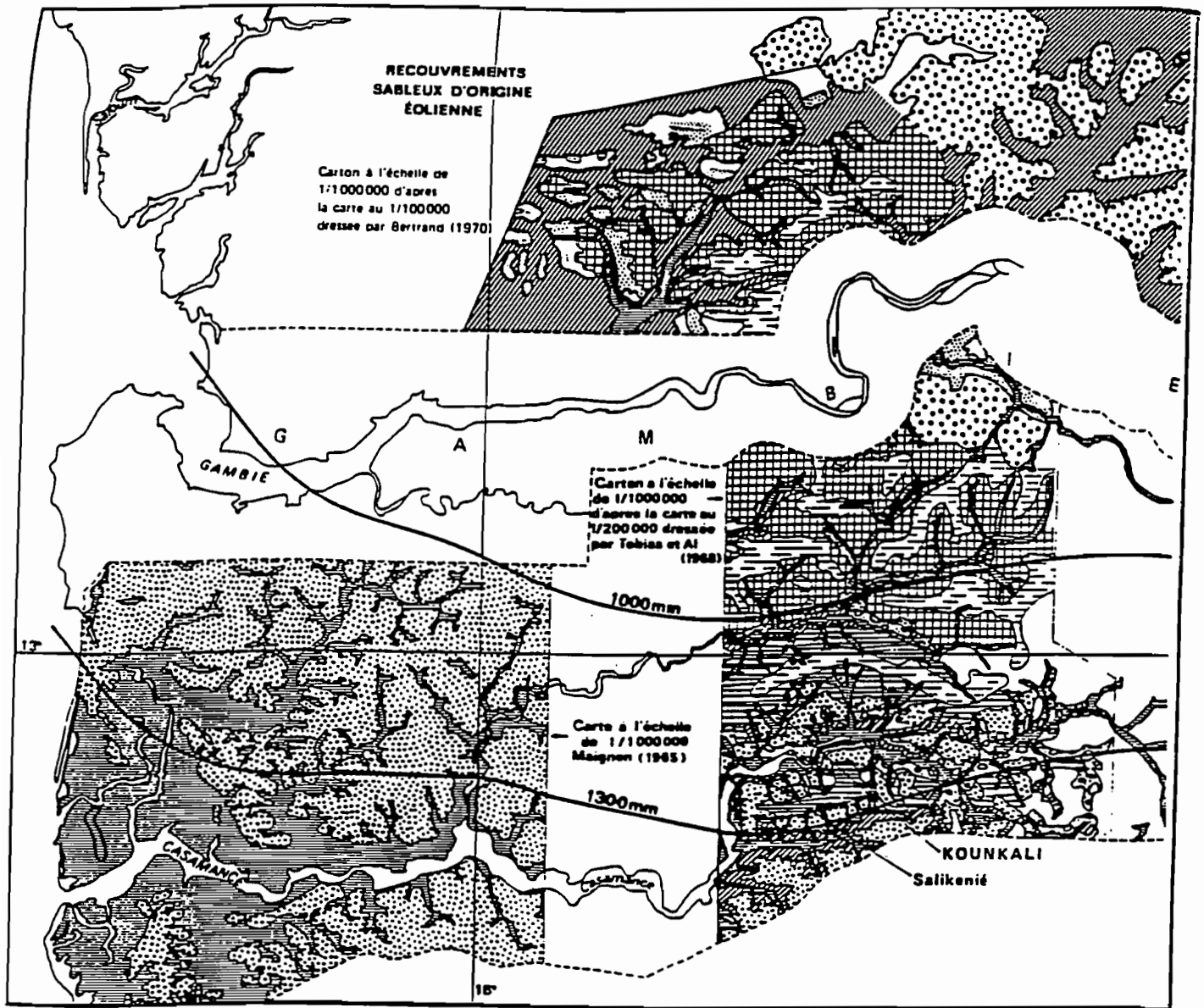
C'est ainsi qu'un pédologue novice peut être tenté d'établir la différence entre un sol ferrallitique et un sol ferrugineux tropical uniquement sur le critère du degré d'altération des matériaux originels:

- * sol ferrallitique : sol issu d'une altération poussée des matériaux originels sous un climat chaud et humide,
- * sol ferrugineux : sol issu d'une altération moins poussée que pour les sols ferrallitiques. Ces sols se rencontrent en climat tropical à saisons contrastées (Lozet et Mathieu, 1990).

Sur la carte pédologique de la Basse -Casamance au 1/100 000 (Barreto, 1985), on remarque que les sols ferrallitiques et ferrugineux tropicaux ont une disposition ordonnée par rapport à la topographie (fig.2-2). Les sols ferrallitiques se trouvent sur les plateaux et en haut des versants alors que les sols beiges se situent en bas de pente.

Les sols hydromorphes et halomorphes, ainsi que leur transformation sous l'effet de l'augmentation de la salinité font l'objet de nombreux travaux (Marius, 1985; Le Brusq et al., 1987; Mougnot, 1990; Montoroi, 1995, par exemple).

La transformation des sols ferrallitiques en sols ferrugineux tropicaux est provoquée par une modification de la microstructure (Kaloga, 1990; Colleuille, 1993). Pour aborder l'étude proprement














- | | | | | | |
|---|----------------------------------|---|----------------------------------|---|--------------------------------------|
|  | Sols Halomorphes et Hydromorphes |  | Sols beiges typiques |  | Sols gravillonnaires sur cuirasse |
|  | Sols rouges typiques |  | Sols beiges Hydromorphes |  | Sols peu évolués sur mat de démentée |
|  | Sols rouges sableux peu épais |  | Sols beiges de pente et remanies |  | Recouvrements sableux et dunes |
| | |  | Sols beiges indurs | | |
| | | | |  | ISOHYETES NORMALES TRENTENAIRES |

Fig. 2-2: Esquisse pédologique de la Casamance (Chauvel, 1977).

dite de la transformation de l'héritage ferrallitique, il est nécessaire d'effectuer un rappel sur les caractéristiques d'un sol ferrallitique.

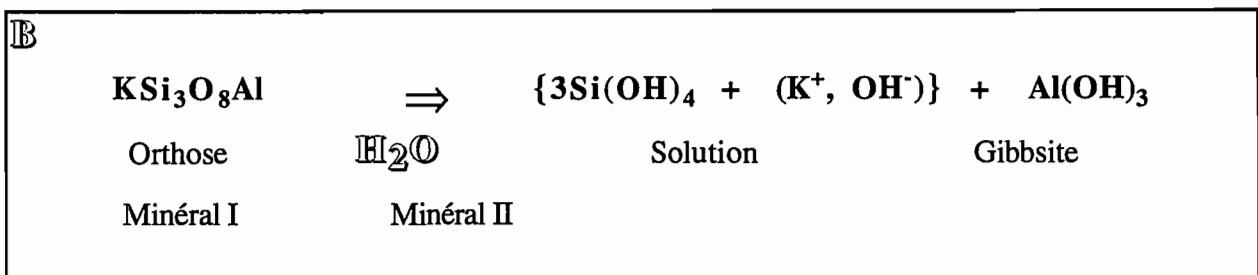
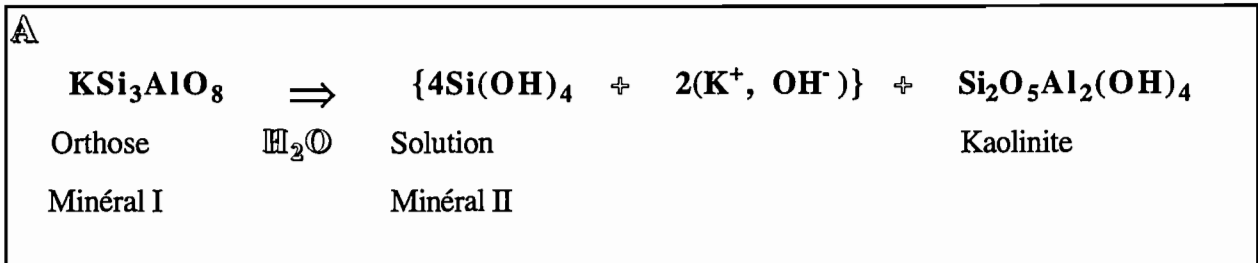
II- FERRALLITISATION - SOL FERRALLITIQUE

II-1- Ferrallitisation

L'altération chimique (hydrolyse) joue un rôle moteur dans la formation dans la formation des sols. La température influe ensuite sur les vitesses des réactions chimiques. Ainsi, l'altération ferrallitique nécessite un climat humide et chaud.

L'eau est donc le facteur essentiel. Cette eau est plus ou moins chargée en CO₂ dissous, d'origine atmosphérique ou venant de la minéralisation de la matière organique (Ségalen, 1994). Ensuite, la qualité du drainage joue sur la nature des minéraux néoformés.

Les réactions présentées ci-dessous concernent l'altération de l'orthose, feldspath potassique. Il s'agit donc d'un minéral primaire ne contenant pas de fer.



La ferrallitisation consiste en l'hydrolyse complète des minéraux primaires (feldspaths, micas, ...). Elle s'accompagne de l'élimination des alcalins (en totalité), des alcalinoterreux (en grande partie), de la silice (processus de désilicification) en même temps qu'une accumulation en fer, aluminium et silice (Tardy, 1993). Le fer s'individualise sous forme d'oxyhydroxydes de fer, goéthite et hématite essentiellement. L'aluminium se retrouve dans la kaolinite et la gibbsite.

La formation préférentielle de gibbsite ou de kaolinite est conditionnée par la plus ou moins grande vitesse d'évacuation de la silice. En effet, la silice et l'aluminium ont une forte affinité et en se combinant forment de la kaolinite. C'est ainsi que l'on distingue 3 stades dans la ferrallitisation, dépendant de la qualité du drainage (la qualité du drainage est un paramètre complexe dans lequel entrent en jeu la nature de la roche-mère, les conditions climatiques et la topographie). Par ordre décroissant de la qualité du drainage, on a la situation suivante :

- * élimination totale et rapide de la silice : le minéral alumineux formé est la gibbsite exclusivement (pôle allitique, réaction B).
- * élimination plus lente de la silice : de la silice peut se combiner avec Al pour former de la kaolinite. On a coexistence de gibbsite et de kaolinite
- * élimination lente de la silice : le milieu contient toujours de la silice, ce qui entraîne la formation de kaolinite uniquement (pôle kaolinitique, A).

La présence de quartz dans la roche-mère des sols de Basse-Casamance fait qu'il existe toujours une réserve en silice pour la néoformation de kaolinite (Duchaufour, 1983).

L'altération des minéraux primaires contenant du fer libre du Fe^{3+} . Si l'eau est moyennement acide et le drainage correct, alors l'ion ferrique précipite sous forme d'oxyhydroxydes. Le fer ne participe donc pas à la structure de la kaolinite (en tout cas, il ne peut être incorporé qu'à très faible teneur).

On a vu dans le chapitre 1 que le matériau originel des sols de Basse-Casamance est constitué des formations grésos-argileuses du "Continental terminal". Comme ces formations ont subi une altération continentale de type ferrallitique, leur minéralogie est simple et sans surprise : quartz, kaolinite, goethite et hématite. De plus, ces constituants sont soumis uniquement aux phénomènes de pédogénèse, c'est-à-dire que les processus d'organisation et de réorganisation ont une influence très grande (Chauvel, 1977). Cela signifie également que si on ne peut pas interpréter les hétérogénéités minéralogiques éventuelles au sein d'un même profil en termes de processus pédologiques, alors il faudra considérer qu'elles sont héritées de la roche-mère.

II-2- Sol ferrallitique : structure, porosité

Dans un sol, on distingue les minéraux primaires résiduels des minéraux secondaires. Les premiers forment le squelette, les seconds, le plasma. Ainsi, dans le cas des sols ferrallitiques, le squelette est constitué des grains de quartz et le plasma de kaolinite, de goethite et d'hématite.

Humbel (1976) a étudié la structure des sols ferrallitiques. Ses conclusions sont les suivantes :

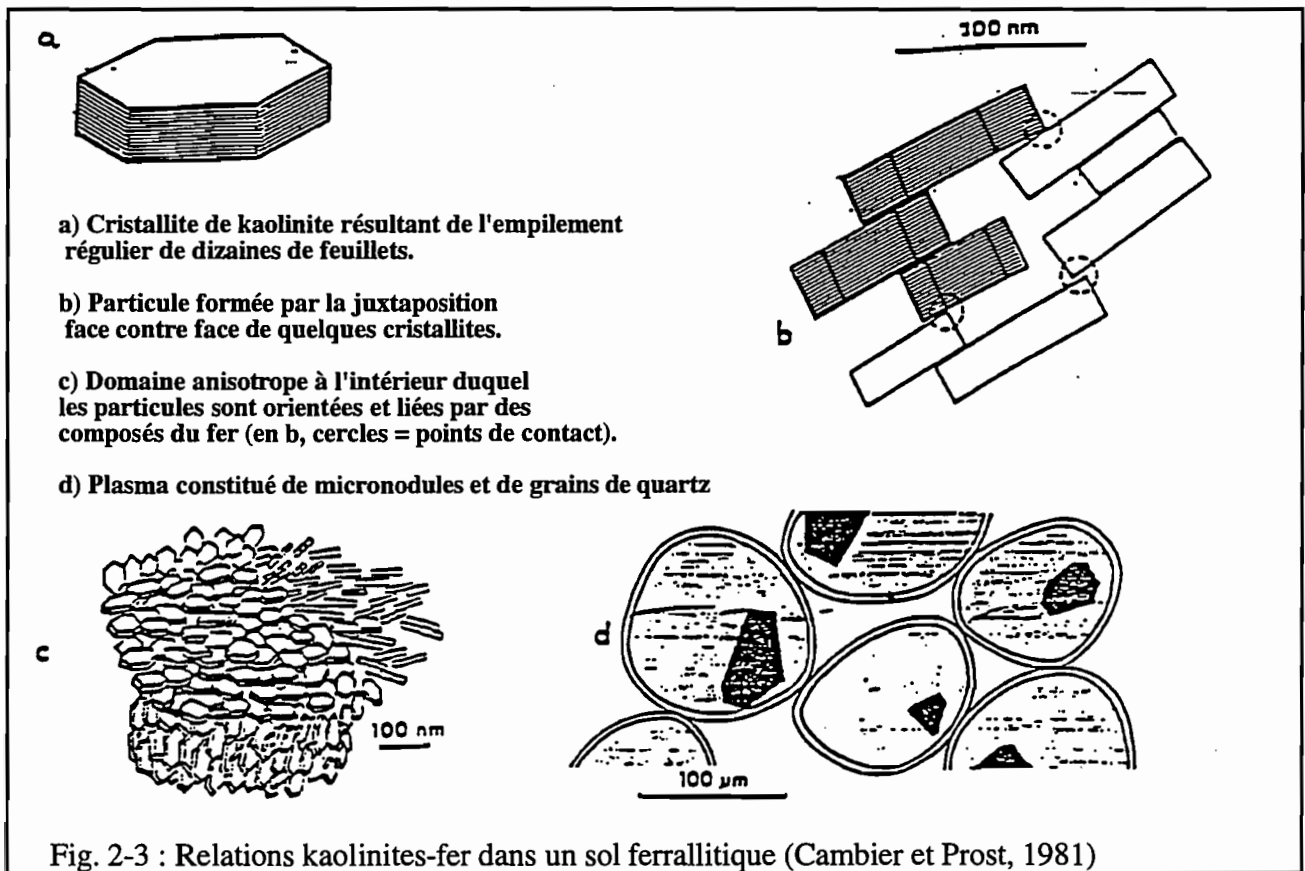
Si on compare la porosité de nombreux sols ferrallitiques, on remarque que hors squelette, elle varie peu d'un sol à un autre : le squelette joue un rôle passif d'encombrement. La porosité dépend donc de l'arrangement relatif des constituants du plasma et de la permanence de cette organisation. En fait, il faut distinguer les horizons supérieurs soumis à une activité biologique et à des phénomènes physico-chimiques, des horizons plus profonds influencés uniquement par ces derniers. Dans les premiers horizons, la porosité élevée est le résultat de l'action de plusieurs paramètres :

- des mécanismes physico-chimiques qui permettent la formation et une individualisation plus ou moins poussée de microagrégats,
- une activité biologique dont l'effet est d'ameublir le sol. Cela a pour conséquence d'aérer l'assemblage des microagrégats (d'où une macroporosité très développée),
- une stabilité de la matrice à l'état humide, assurant le maintien de la porosité.

Pour un sol donné, l'humidité est à peu près stable d'une année sur l'autre en saison des pluies, à condition que l'apport en eau soit suffisant, et ce, indépendamment du degré de dessèchement atteint en fin de saison sèche.

La stabilité à travers les saisons de l'organisation en microagrégats est donc la caractéristique principale des sols ferrallitiques (en fait, les auteurs parlent fréquemment de la microagrégation pour évoquer la stabilité de la microaggration). Cambier et Prost (1981) ont reconstitué les différents niveaux d'organisation d'un sol ferrallitique de Moyenne Casamance (fig.2-3). Selon eux, l'organisation du matériau peut être divisée en 2 stades; dans le premier (niveaux a et b), les liaisons se font grâce à des surfaces de contact; dans le deuxième, les liaisons s'effectuent localement par des points ou des lignes de contact (cercles du stade b). Ces liaisons sont dues aux oxydes de fer et sont à l'origine de la structure micronodulaire.

Boudeulle et Muller (1988) ont constaté en analysant des sols ferrallitiques du Cameroun au microscope électronique à transmission que la kaolinite et les oxydes de fer (goethite et hématite) étaient effectivement étroitement liés. D'après eux, ils s'agit de « vraies liaisons ». Cependant, la nature et l'importance de leur rôle sont encore mal compris (Schwertmann, 1988). On présente donc ici quelques résultats de travaux portant sur le(s) mécanisme(s) de la microagrégation.



Les liaisons kaolinite-oxydes de fer sont peu nombreuses (Cambier et Picot, 1988). Selon eux, les surfaces des constituants cristallisés jouent davantage un rôle essentiel qu'une phase amorphe particulière. Cependant Barberis et *al.* (1991), qui ont étudié d'autres types de sols contenant des oxyhydroxydes de fer (goéthite et hématite), estiment que les amorphes ont au contraire un rôle prédominant. Ces auteurs ont extrait les oxyhydroxydes de fer d'agrégats de différentes tailles par différentes méthodes. Ils ont déduit de leurs expériences que le mécanisme de microagrégation était très largement provoqué par des amorphes du genre ferrihydrite, plutôt que par les oxyhydroxydes bien cristallisés.

Rappel : La ferrihydrite est un oxyde hydraté de fer faiblement ordonné de composition approximative $Fe_4(O, OH, H_2O)_{12}$ (Eggleton et Fitzpatrick, 1988).

Lahmar et Bresson (1989), sur des sols ferrallitiques trouvent également que le développement de la micro-agrégation est lié au fer amorphe, de même que la cohésion des agrégats. Bartoli et *al.* (1988) obtiennent les mêmes résultats sur des sols à kaolinite et oxydes de fer. Pour Barberis et *al.* (1991), cette propriété de ces amorphes est due à une plus grande efficacité de leur mécanisme d'agrégation, en plus de leur surface de réactivité importante, paramètre généralement invoqué (Schwertmann, 1988). D'après Ségalen (1994), ces liaisons kaolinite-fer s'effectuent par l'intermédiaire de ponts hydrogène.

Barberis et al. (1991) ont aussi remarqué que les agrégats dont le rapport hématite/goethite était supérieur à 0,3 étaient beaucoup plus résistants aux extractions (CBD et TAMM) que ceux qui contenaient moins d'hématite ou pas du tout. D'après ces auteurs, cela signifie que les sols contenant une proportion importante d'hématite ont une tendance moins développée à la microagrégation que les sols en contenant moins. Or, les sols étudiés par Chauvel et al. (1976) sont des sols rouges ferrallitiques (rapport hématite/goethite = 0,6; Cambier, 1986) et ils présentent une microagrégation typique, comme on vient de le voir. Arduino et al (1989), sur des sols semblables à ceux de Barberis et al. (1991) et contenant entre 4 et 8 % de fer, ont remarqué que la teneur n'influe pas sur l'importance de l'agrégation. De plus, ils n'ont pas trouvé de différences dans le processus d'agrégation entre les sols à hématite et goethite et ceux à goethite uniquement.

D'après les auteurs cités, la phase ferrique impliquée dans l'assemblage kaolinite-fer peut donc être soit des oxyhydroxydes de fer, soit des amorphes, voir des ions Fe^{3+} (Kaloga, 1990). Dans tous les cas, Cambier et Picot (1988), Chauvel et al. (1976) soulignent que la proportion de fer effectivement impliquée dans l'assemblage kaolinite-fer est très faible. Ces derniers en ont déduit la distinction entre le fer « actif » et le fer « inactif » (ce fer se répartissant de façon homogène dans la matrice argileuse. Ils correspondent aux formes bien cristallisées, goethite et hématite).

D'un autre côté, la kaolinite liée aux oxydes de fer est dite masquée car elle n'a pas le même comportement que l'argile libre (Chauvel et al, 1976). Cette microstructure conduit à une organisation isotrope (microagrégats) et se traduit par une macrostructure fortement poreuse (Robain et al., 1990).

La stabilité de la microstructure des sols ferrallitiques repose uniquement sur cet assemblage kaolinite -fer. Puisque les zones de contact sont en nombre limité (Cambier et Prost, 1981), on comprend que cette dernière puisse être déstabilisée facilement (destruction d'un nombre limité de liaisons, par exemple).

Lorsque le complexe kaolinite-fer se dissocie, le sol ferrallitique se transforme en sol ferrugineux (Kaloga, 1990). Ces résultats permettent de préciser la distinction sol ferrallitique - sol ferrugineux. On peut en effet dire à présent qu'**un sol ferrallitique est caractérisé par un assemblage stable formé de kaolinite et d'oxydes de fer, alors que dans un sol ferrugineux, kaolinite et oxyhydroxydes de fer constituent des phases indépendantes.**

III- TOPOSEQUENCE DE YABONE

La toposéquence de Yabone a été décrite en détail par Kaloga (1990) et Colleuille (1993). On y fera donc référence au cours de ce paragraphe ainsi que dans le reste du mémoire.

La toposéquence de Yabone correspond à un modèle classique en Afrique de l'Ouest, la transformation de sols ferrallitiques en sols ferrugineux. Comme on l'a signalé auparavant, elle s'est développée sur des formations gréso-argileuses du "Continental terminal". Les positions relatives des différents sols sont représentées sur la figure 2-4.

En amont, c'est-à-dire en position de plateau et en haut de versant (profil convexe), on trouve les sols ferrallitiques typiques ou "sols rouges", et en aval, c'est-à-dire vers le bas de pente (profil concave), on a les sols ferrugineux tropicaux ou "sols beiges". Les caractéristiques des horizons B2 ont permis de distinguer plusieurs stades dans la transformation des sols ferrallitiques. C'est ainsi qu'en descendant la pente, on trouve après les "sols rouges" (profils 1 à 4), les "sols rouge pâle" ou "sols rouges de transition" (profils 5 et 6), puis les "sols rouge jaune" (profil 7) et enfin les "sols beiges" (profil 8).

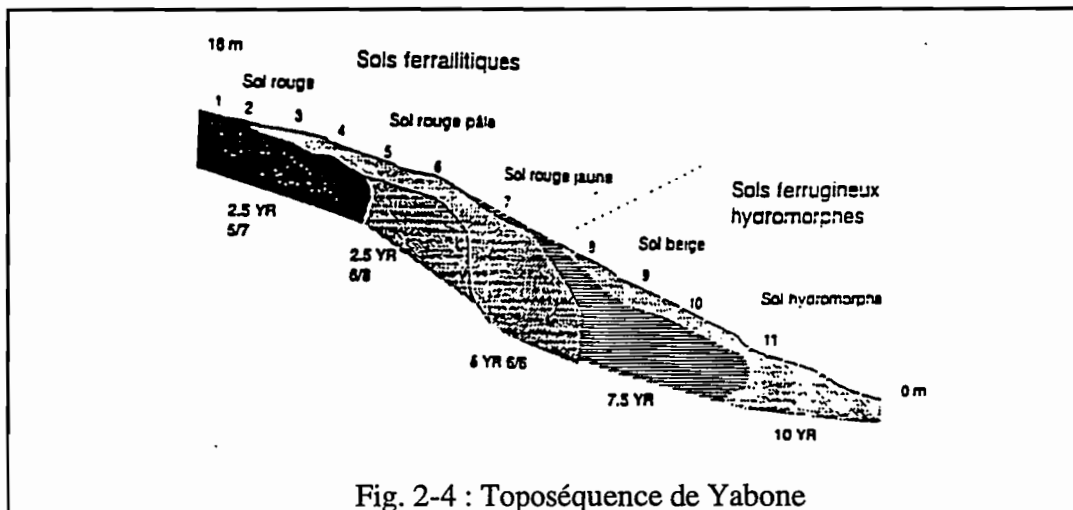


Fig. 2-4 : Toposéquence de Yabone

La toposéquence s'achève par des sols hydromorphes (profils 9 et suivants); ceux-ci n'entrent pas dans le cadre de l'étude. La variation de couleur constitue donc une caractéristique macroscopique évidente de la transition sol ferrallitique-sol ferrugineux. Ce changement de couleur est provoqué par la diminution de la teneur en hématite qui n'est cependant pas la cause de la transformation du sol rouge, mais accompagne seulement le processus (Kaloga, 1990). En effet, la structure ferrallitique se conserve jusqu'au stade "sol rouge jaune" et ne disparaît qu'avec le stade "sol beige" (Colleuille, 1994). Ce stade correspond à la réactivation de l'argile ou, pour reprendre la terminologie de Chauvel *et al.* (1976), au « démasquage » de la kaolinite.

Les échantillons représentatifs des différents stades ont fait l'objet de nombreuses caractérisations analytiques (RX, Analyse Thermo-Différentielle, dissolution sélective des oxydes de fer -TAMM, CBD, voir annexes). Parallèlement, les horizons B2 ont été analysés au porosimètre à mercure, au microscope optique, par rétractométrie et par fractionnement des agrégats (Colleuille, 1993).

Les RX donnent la minéralogie suivante : quartz, kaolinite, goethite et hématite, ainsi que des traces de rutile (souvent) et d'anatase (toujours). La teneur en fer des horizons B2 est faible, 2 % maximum (Fer total, méthode des triacides) pour les sols rouges (horizon 3-6) contre 1,25 % pour le sol beige (horizon 8-6). Cette faible concentration en oxydes de fer (moins de 1,5 %, méthode CBD), rend difficile une étude quantitative des données de diffraction X, surtout en présence de beaucoup de quartz.

Remarque :

L'échantillonnage jusqu'à 6 m de profondeur dans le profil Ya1n'a pas détecté la présence d'une nappe. Cependant, en bas de pente, on trouve une nappe alluviale qui provoque une hydromorphie des sols. Cette hydromorphie, discrète dans le stade rouge de transition, s'amplifie avec les stades rouge jaune puis beige ferrugineux.

REFERENCES

Arduino E., Barberis E. and Boero V., 1989, Iron oxides and particle aggregation in B horizons of some Italian soils, *Geoderma* , 45, pp. 319-329.

Barberis E., Ajmone Marsan F., Boero V. and Arduino E., 1991, Aggregation of soil particles by iron oxides in various size fractions of soil B horizons, *Journal of Soil Science* , 42, pp. 535-542.

Bartoli F., Philippy R. and Burtin G., 1988b, Aggregation in soils with small amounts of swelling clays. I. Aggregate stability, *Journal of Soil Science* , 39, pp. 617-628

Cambier P. et Prost R., 1981, Etude des associations argile-oxyde : organisation des constituants d'un matériau ferrallitique, *Agronomie* , 1 (9), pp. 713-722

Cambier P. et Picot C., 1988, Nature des liaisons kaolinite-oxyde de fer au sein des microagrégats d'un sol ferrallitique, *Science du Sol* , Vol.26/4, pp. 223-238

Chauvel A., 1977, Recherches sur la transformation des sols ferrallitiques dans la zone tropicale à saisons contrastées, *Travaux et Documents de l'O.R.S.T.O.M.*, Vol. 62, 511 p.

Chauvel A., Pédro G. et Tessier D., 1976, Rôle du fer dans l'organisation des matériaux kaoliniques. Etudes expérimentales, *Sciences du Sol* , n° 2, pp. 101-113

Colleuille H., 1993, Approches physique et morphologique de la dynamique structurale des sols. Application à l'étude de deux séquences pédologiques tropicales, *ORSTOM* , TDM 116, 312p. + annexes

Colleuille H., Kaloga B., Braudeau E. et Grimaldi M., 1994, Critères de différenciation des sols ferrallitiques et des sols ferrugineux tropicaux, *C. R. Acad. Sci. Paris* , t. 319, série II, pp. 1375-1382

Duchaufour P., 1983, Pédogénèse, I : Pédogénèse et classification, 2^e édition, Masson, 491 p.

Eggleton R. A. and Fitzpatrick R. W., 1988, New data and a revised structural model for ferrihydrite, *Clays and Clay Minerals* , Vol. 36, n° 2, pp. 111-124

Humbel F.X., 1976, L'espace poral des sols ferrallitiques du Cameroun, *Travaux et documents de l'O.R.T.O.M.*, Vol. 54, 306 p.

Kaloga B., 1990, Relation entre transformations morphologiques et physico-chimie de l'héritage ferrallitique au Sénégal méridional, in « *Journées Laboratoires* », ORSTOM-Bondy, 18-20 septembre, pp. 81-102

Lahmar R. et Bresson L.M., 1989, Etats d'agrégation et rôle du fer dans des horizons ferrallitiques : analyse de données, *Science du Sol* , Vol. 27/3, pp. 243-256.

Le Brusq J. Y., Loyer J. Y., Mougenot B. et Carn M., 1987, Nouvelles paragenèses à sulfates d'aluminium de fer et de magnésium, et leur distribution dans les sols sulfatés acides du Sénégal, *Sciences du Sol* , 3, 25, pp. 173-184

Lozet J. et Mathieu C., 1990, dictionnaire de science du sol, Technique et Documentation-Lavoisier, 384 p.

Madeira J., 1996, Spectrometric indices (visible) of hematite and goethite contents in lateritic soils. Application to a TM image for soil mapping around Brasilia, *International Journal of Remote Sensing*, *accepté*

Maignien R., 1961, Le passage des sols ferrugineux aux sols ferrallitiques dans les régions sud-ouest du Sénégal (République du Sénégal), *Sols Africains* , VI, 2 et 3, pp. 113-228

Marius C., 1985, Les mangroves du Sénégal. Ecologie, pédologie, géochimie, mise en valeur et aménagement, *Coll. Travaux et Documents* , ORSTOM, n° 193, 357 p.

Michel P., 1973, Les bassins des fleuves Sénégal et Gambie, étude géomorphologique, *Mémoires ORSTOM* , 3t., 743 p.

Montoroi J. P., 1995, Mise en évidence d'une séquence de précipitation des sels dans les sols sulfatés acides d'une vallée aménagée de Basse-Casamance (Sénégal), *C. R. Acad. Sci. Paris*, t. 320, série IIa, pp. 395-402

Mougenot B., Caractéristiques spectrales de surfaces salées à chlorures et sulfates (Sénégal), *Deuxièmes Journées de Télédétection, ORSTOM-Bondy, 4-6 XII 1990*, pp.49-79.

Robain H., Tessier D., Grimaldi M. et Elsass F., 1990, Importance de la texture des kaolinites dans la caractérisation des couvertures ferrallitiques. Conséquences sur l'organisation et la stabilité physique des sols, *C.R. Acad. Sci. Paris*, t. 311, Série II, pp. 239-246.

Schwertmann U., 1988, Some properties of soil and synthetic iron oxides, in « *Iron in Soils and Clay Minerals* », Stucki J. W., Goodman B. A. and Schwertman U. ed., NATO ASI Series, pp. 203-250.

Ségalen P., 1994, Les sols ferrallitiques et leur répartition géographique, *Etudes et Thèses*, ORSTOM, 3 tomes.

Tardy Y., 1993, Pétrologie des latérites et des sols tropicaux, *Masson*, 460 p.

DEUXIEME PARTIE

METHODES

INTRODUCTION

Dans cette étude, l'objectif principal est de répondre à la question suivante :

Avec la spectroscopie visible en réflectance diffuse (SRD visible), peut-on quantifier les teneurs en oxydes de fer, notamment la goethite et l'hématite qui sont largement répandues dans le milieu tropical ?

Si oui, cela aura 2 conséquences : tout d'abord, la SRD devient véritablement une méthode incontournable pour l'analyse des oxydes de fer des sols; ensuite, on aura progressé dans la démarche qui consiste à lier données de laboratoire, résultats de terrain (spectromètre portable) et images satellitaires. En effet, confronter les résultats acquis à différentes échelles est une nécessité pour interpréter toujours plus finement les données fournies par les satellites SPOT ou TM. Bien évidemment, on n'oublie pas les nombreuses difficultés liées justement à ce transfert d'échelle (effets atmosphériques, de l'angle d'acquisition des images, de la surface, entre autres), mais comme ces paramètres ne constituent pas l'objet de l'étude, on considérera que les résultats acquis pourront être utilisés tels quels.

D'un autre côté, même si on s'est moins intéressé au domaine du proche infrarouge, celui-ci peut également donner des informations utiles, notamment sur les minéraux hydroxylés, comme la kaolinite, le degré d'humidité ou sur la matière organique. On complètera donc toujours les données du visible par celles du proche infrarouge.

CHAPITRE 3A

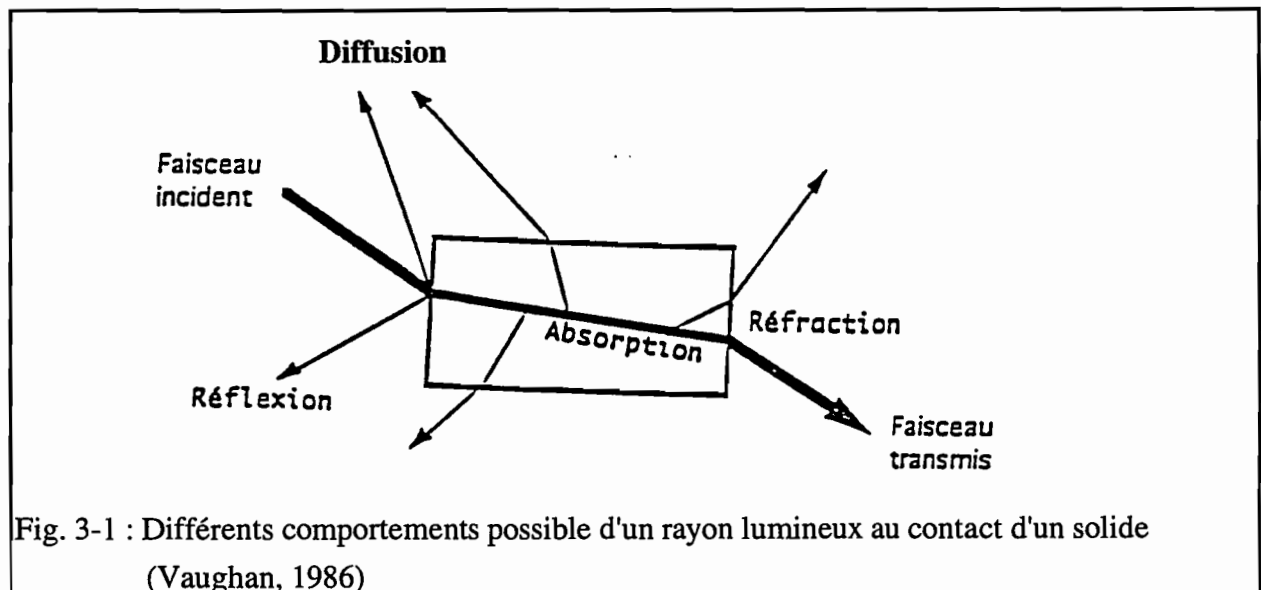
LES SPECTROSCOPIES UTILISEES

I- REFLECTANCE DIFFUSE

I-1- Réflexion diffuse et réflexion spéculaire

Lorsqu'un rayon de lumière de longueur d'onde λ atteint la surface d'un milieu particulière dont l'épaisseur est importante par rapport à λ , il peut se comporter de plusieurs façons selon le processus en jeu : réfraction, réflexion, absorption, diffusion, par exemple (figure 3-1).

Ces processus (nature et intensité) dépendent de la composition du matériau, de sa structure interne et de l'état de sa surface. D'après la figure 3-1, on constate que le rayonnement peut être réfléchi suivant 2 processus, soit directement par la surface, soit après avoir traversé une partie du milieu.



Si on considère uniquement la surface, il existe en fait 2 sortes de rayons réfléchis : le rayon classique que produit toute surface lisse (un miroir, par exemple) et qui obéit aux lois de Descartes (l'angle de réflexion est égale à l'angle d'incidence). Ce phénomène est appelé réflexion spéculaire. En même temps, une partie du rayonnement incident se réfléchit dans les autres directions de l'espace. On parle alors de rayons diffusés par la surface.

On appelle réflexion diffuse l'ensemble du rayonnement diffusé, soit directement par la surface soit après de multiple réflexions à l'intérieur du matériau.

La figure 3-2 explique en quoi la différence, au niveau d'une surface rugueuse, entre la réflexion spéculaire et la réflexion diffuse est fondamentale. En effet, parmi tous ces rayons, seule la

réflexion spéculaire n'apporte pas d'information sur la couleur et donc sur la constitution du matériau.

D'un autre côté, il faut garder à l'esprit que le rayonnement issu de la surface (réflexion surfacique) est moins porteur d'information que celui qui pénètre et ressort de l'échantillon (réflexion volumique; Hunt et Vincent, 1968).

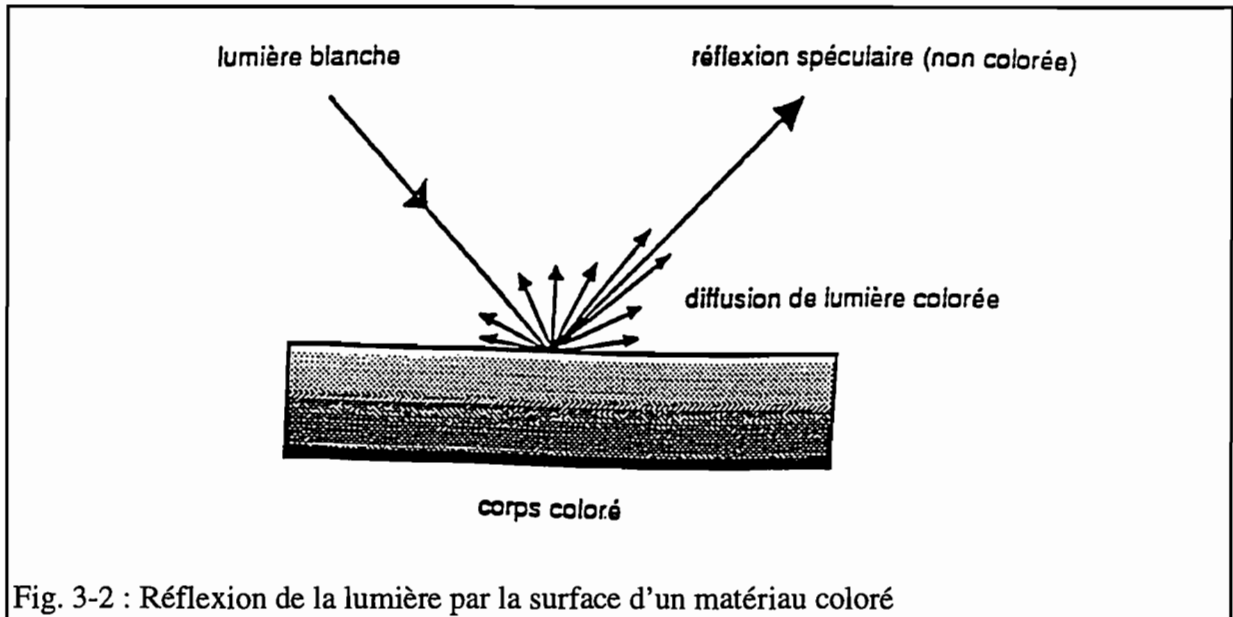


Fig. 3-2 : Réflexion de la lumière par la surface d'un matériau coloré

I-2- Réflectance diffuse

I-2-1- Acquisition des données

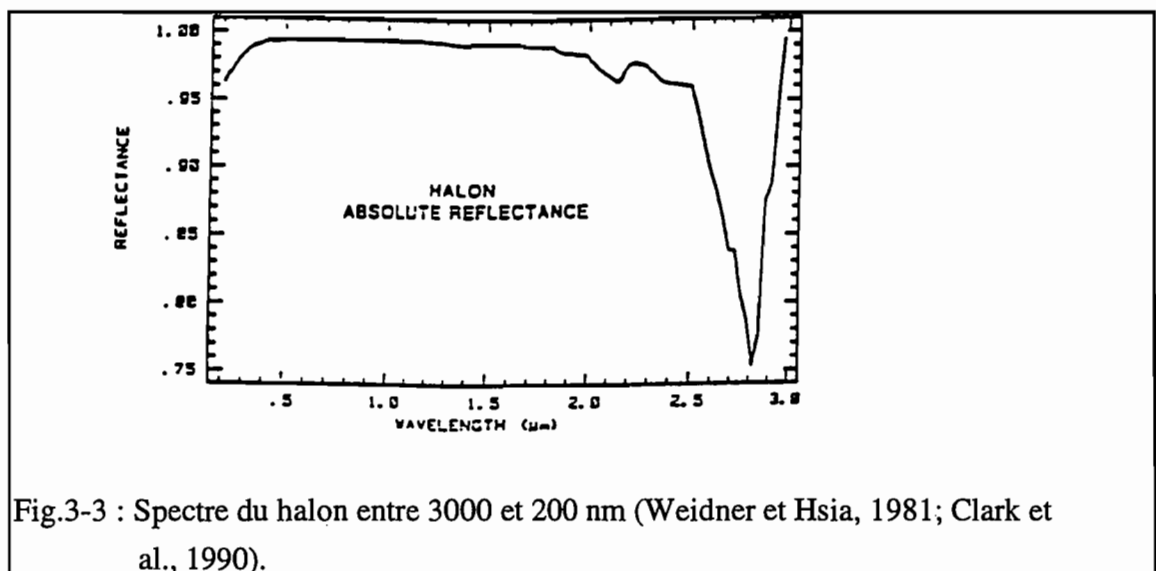


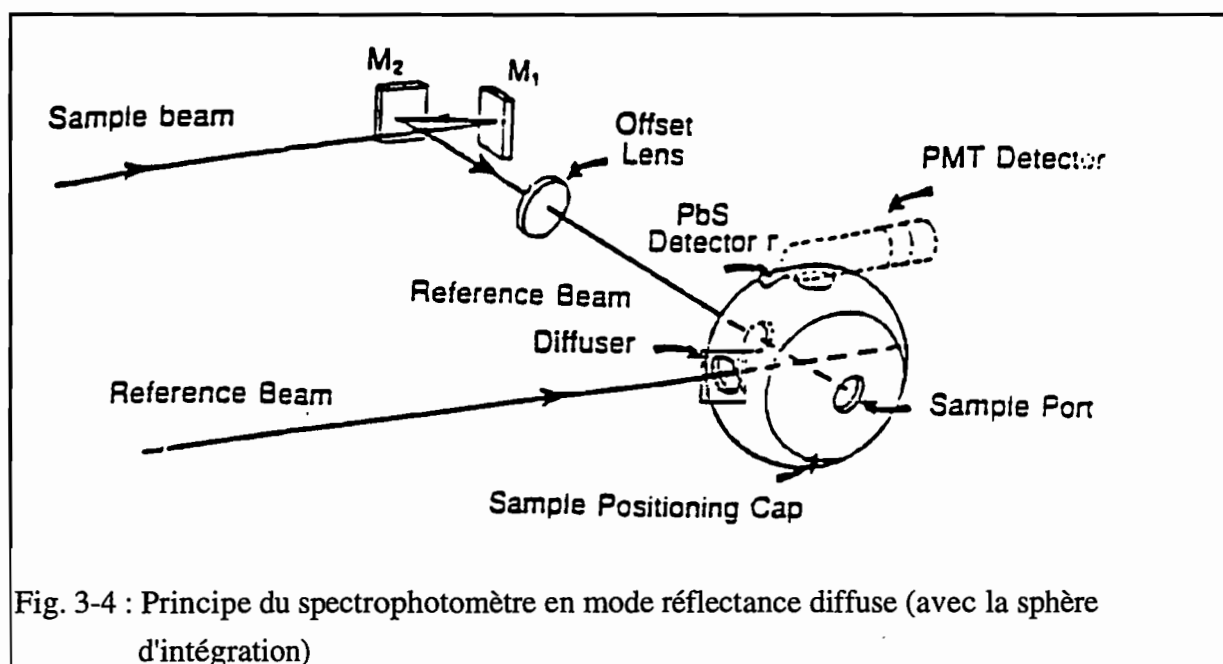
Fig.3-3 : Spectre du halon entre 3000 et 200 nm (Weidner et Hsia, 1981; Clark et al., 1990).

Pour les mesures de réflectance diffuse, on a utilisé un spectrophotomètre double faisceau UV-Visible-PIR (205-2500 nm), modèle Cary 2300, équipé d'une sphère d'intégration de 10 cm de diamètre. L'intérieur de la sphère est recouverte de halon (polytétrafluoroéthylène). Le halon a la propriété de réfléchir à $\approx 100\%$ les radiations d'une grande partie de la région d'étude (fig. 3-3). On peut donc l'utiliser comme référence.

Le principe du spectrophotomètre est illustré sur la figure 3-4. Les radiations visible et infrarouge (2500-340 nm) sont obtenues par une lampe de type tungstène-halogène; les radiations de l'ultra-violet (340-205 nm) sont émises par une lampe au deutérium.

Le faisceau incident atteint la surface de l'échantillon avec un angle de 3° environ. On a vu qu'une partie du faisceau incident était réfléchi spéculairement. Une fenêtre permet d'éliminer cette réflexion qui n'est pas prise en compte dans le modèle de Kubelka-Munk (voir ci-après). Ainsi, seuls les rayons diffusés sont pris en compte.

Alternativement et pour chaque longueur d'onde, un faisceau incident touche l'échantillon, puis le faisceau de référence, le halon de la sphère. Deux détecteurs, situés au sommet de la sphère enregistrent l'énergie diffusée par les 2 faisceaux. Les détecteurs fonctionnent selon la longueur d'onde. Dans le domaine du PIR, il s'agit d'une cellule en PbS; dans le visible et l'ultra-violet, un photomultiplicateur prend le relais.



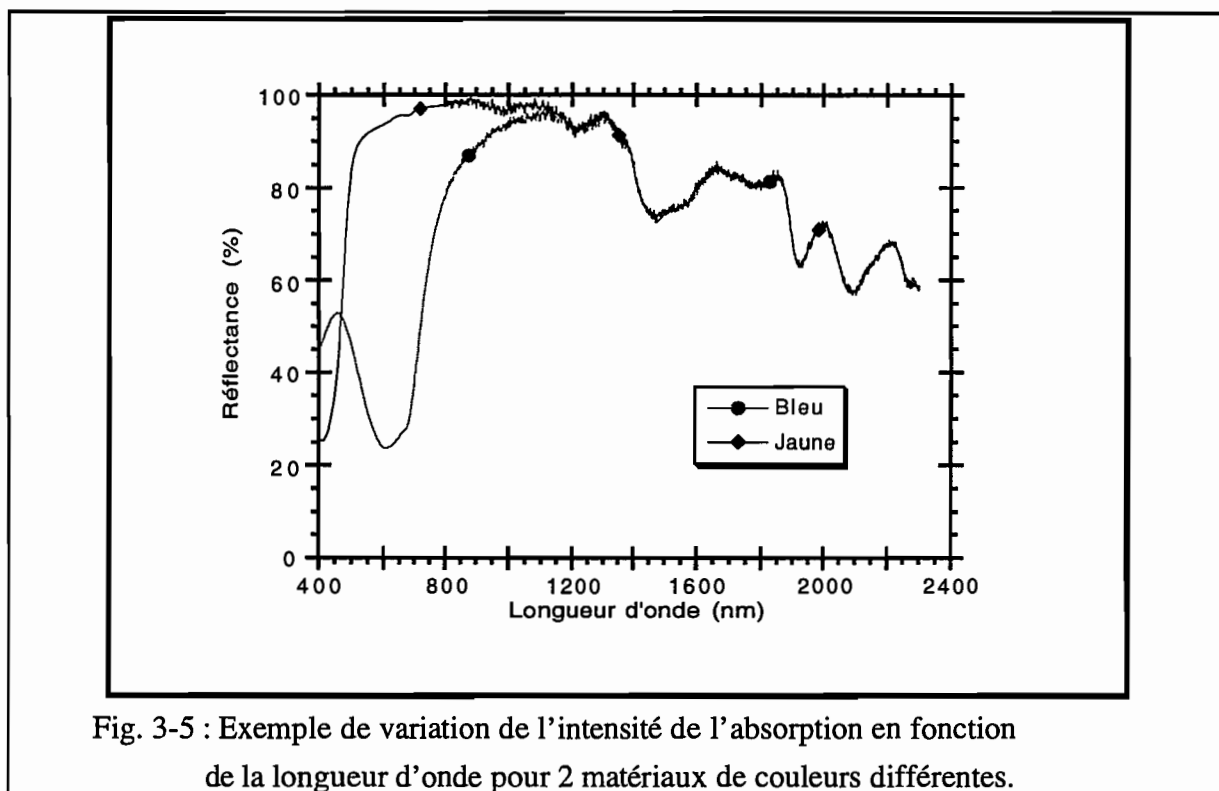
On a donc la relation suivante :

$$\text{Réflectance diffuse} = \frac{\text{réflexion diffuse de l'échantillon}}{\text{réflexion diffuse de la référence}}$$

I-2-2- Paramètres influençant la réflectance diffuse

I-2-2-1- Exemple de spectres de réflectance diffuse

La figure 3-5 représente les spectres de réflectance diffuse d'un matériau bleu et d'un matériau jaune (il s'agit de papiers cartonnés) entre 2300 et 400 nm.



Dans un spectre de réflectance diffuse, il faut distinguer le fond continu (ou ligne de base) des bandes d'absorption. Les bandes d'absorption sont provoquées soit par des phénomènes électroniques dans le visible (bandes centrées sur 410 ou 610 nm), soit des phénomènes vibratoires dans l'infrarouge (bandes centrées sur 2100, 1920, 1775, 1470 nm). Le fond continu est considéré comme une combinaison de phénomènes tels que la réflectance spéculaire, la diffusion multiple ou l'absorption de matériaux à signatures constantes. Sunshine *et al.* (1990). La réflectance diffuse prend en compte ces 2 types de paramètres. Il s'agit donc d'un phénomène complexe.

Il n'existe pas actuellement de modèle expliquant parfaitement les spectres d'échantillons naturels. Aussi, un modèle très employé consiste en un traitement statistique empirique, la théorie de Kubelka-Munk, dont le formalisme est décrit par Wendlandt et Hecht (1966) ou Frei et Mac Neil (1973), entre autres.

I-2-2-2- Modèle de Kubelka-Munk

Le traitement statistique du phénomène de réflexion diffuse aboutit à la relation suivante (relation de Kubelka-Munk) :

$$\begin{aligned} f(R_d(\lambda)) &= (1-R_d(\lambda))^2 / 2R_d(\lambda) \\ &= k'(\lambda) / s(\lambda) \end{aligned}$$

$f(R)$ est appelé fonction de rémission, les paramètres ont les significations suivantes :

- * $R_d(\lambda)$ est la valeur de la réflectance rétrodiffusée par un matériau de grande épaisseur ,
pour une longueur d'onde λ donnée,
- * k' , un coefficient dépendant de l'absorbance du matériau,
- * s , un coefficient de diffusion

L'épaisseur de l'échantillon doit être telle que la lumière ne le traverse pas. En pratique, cela correspond à des épaisseurs de l'ordre de 1 à 2 mm pour une poudre de granulométrie comprise entre 10 et 40 μm (Cervelle et Moëlo, 1990).

A partir de k' , on peut accéder au coefficient d'absorption k de la loi de Beer-Lambert. Il est alors possible de transformer un spectre de réflectance diffuse en spectre de transmission. Cependant, cette transformation nécessite le respect de conditions expérimentales très strictes (matériau faiblement absorbant notamment) qui ne se vérifient que rarement dans la nature.

La loi de Beer-Lambert s'écrit comme suit :

$$I = I_0 e^{-4\pi \frac{kd}{\lambda_0}}$$

avec, I_0 : énergie incidente de longueur d'onde λ_0 ,
 I : énergie transmise à travers l'épaisseur d
 k : coefficient d'absorption

I-2-2-3- Facteurs influençant la réflectance diffuse

La réflectance diffuse dépend de nombreux paramètres qui ont été énuméré par Bédidi (1995). On peut citer, dans le cas d'une poudre de sol, la granulométrie, l'humidité, la matière organique, l'état de surface et la compaction, la réflectance surfacique, la diffusion, le degré d'homogénéité de

l'échantillon. Au cours du mémoire, on reviendra sur les problèmes soulevés par la granulométrie des poudres d'échantillons, l'humidité, la matière organique, l'état de surface et le degré d'homogénéité. On va donc discuter des autres paramètres.

* Réflectance surfacique : Lorsque l'échantillon est fortement absorbant, la proportion de rayonnement qui ressort du matériau après pénétration est faible. la réflexion surfacique devient donc prépondérante. Comme elle contient peu d'informations sur le matériau, le spectre de réflectance présente des bandes d'absorption de plus faibles amplitudes et plus larges (aplatissement du spectre). Pour remédier à cet inconvénient, il est d'usage de diluer la poudre d'échantillon dans une matrice blanche (BaSO_4 , par exemple). De cette sorte, la proportion de rayons non absorbés augmente.

* Diffusion : lorsque l'échantillon est peu absorbant, la proportion de rayons diffusés à l'intérieur du matériau est très forte. Cela provoque une atténuation des bandes d'absorption. Pour augmenter l'intensité des bandes, on imbibe alors la poudre dans un milieu d'indice de réfraction voisin de celui de la poudre.

Remarque

Pour la mesure de réflectance, les échantillons de poudre de sol sont placés verticalement contre la fenêtre de mesure. Comme ils ne présentent aucune cohésion, ils sont recouverts d'une lamelle de silice. Cette lamelle provoque une diminution des valeurs de réflectance parvenant au détecteur d'environ 8 %, et qui dépend légèrement de la longueur d'onde (Bedidi et al., 1992).

I-2-3- Conclusion sur la réflectance diffuse

La théorie de Kubelka-Munk, donne un aperçu des facteurs influant sur les valeurs de réflectance diffuse. Cependant, elle demeure largement insuffisante pour expliquer les spectres des échantillons naturels (sols par exemple). Une amélioration a été apportée par Hapke (1981, 1993) avec un modèle de réflectance bidirectionnelle. D'autres modèles de réflectance sont passés en revue par Cierniewski et Courault (1993). Par ailleurs, la prospection par télédétection des surfaces des planètes du système solaire entraîne des progrès constants dans la compréhension des phénomènes liés à la réflectance diffuse (Mustard et Pieters, 1989; Hiroi et Takeda, 1990; Johnson et al., 1992, par exemple)

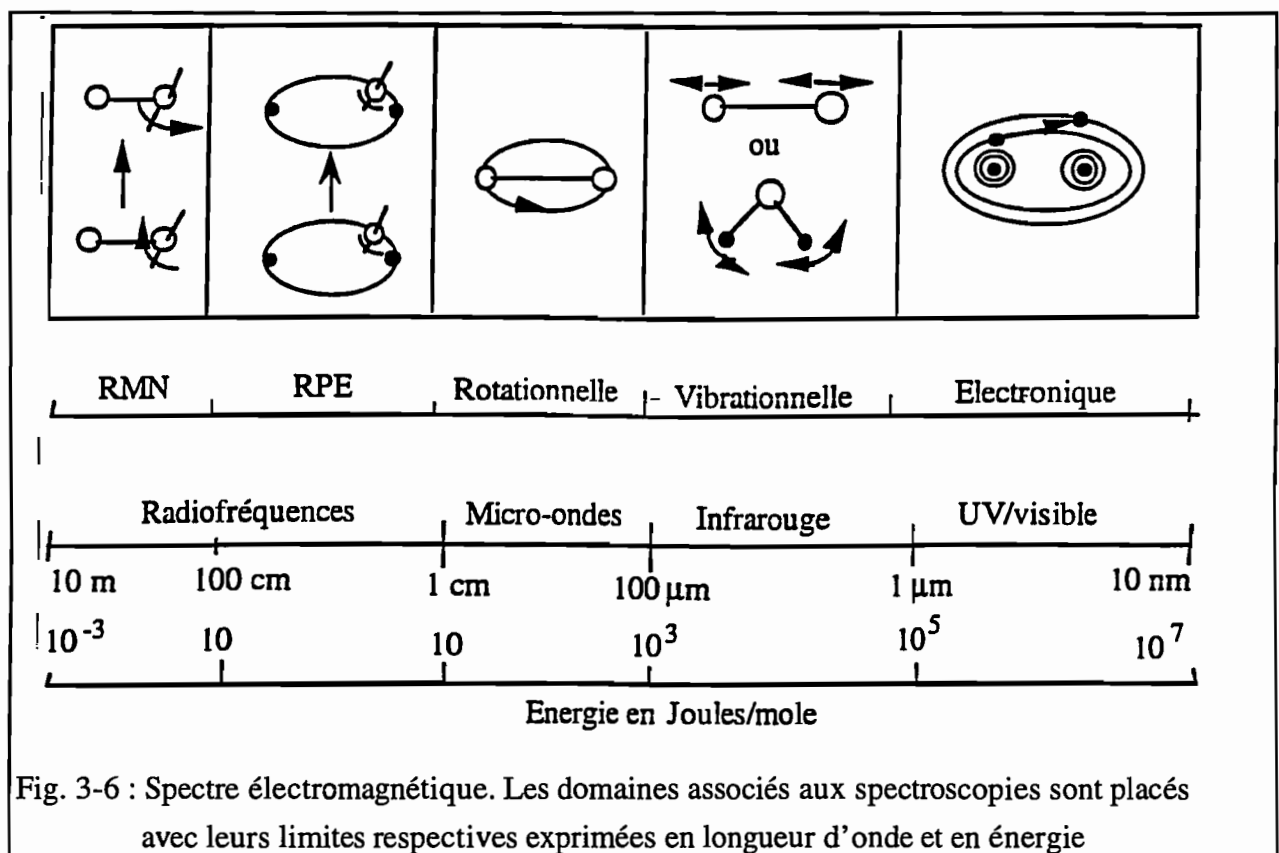
Il faut donc considérer le modèle de Kubelka-Munk plutôt comme un point de départ. On a dit qu'il tente d'expliquer à la fois les bandes d'absorption et le fond continu. Si on veut en savoir plus

sur les mécanismes qui provoquent l'absorption, il est donc préférable de se tourner vers d'autres modèles.

II- SPECTROSCOPIE VISIBLE

II-1-Introduction

L'étude des interactions de la lumière avec la matière constitue le champ des spectroscopies. Les spectroscopies constituent un outil puissant pour accéder à la composition ou la structure de la matière. On peut découper le spectre lumineux en plusieurs parties, chacune correspondant à une spectroscopie particulière (fig. 3-6).



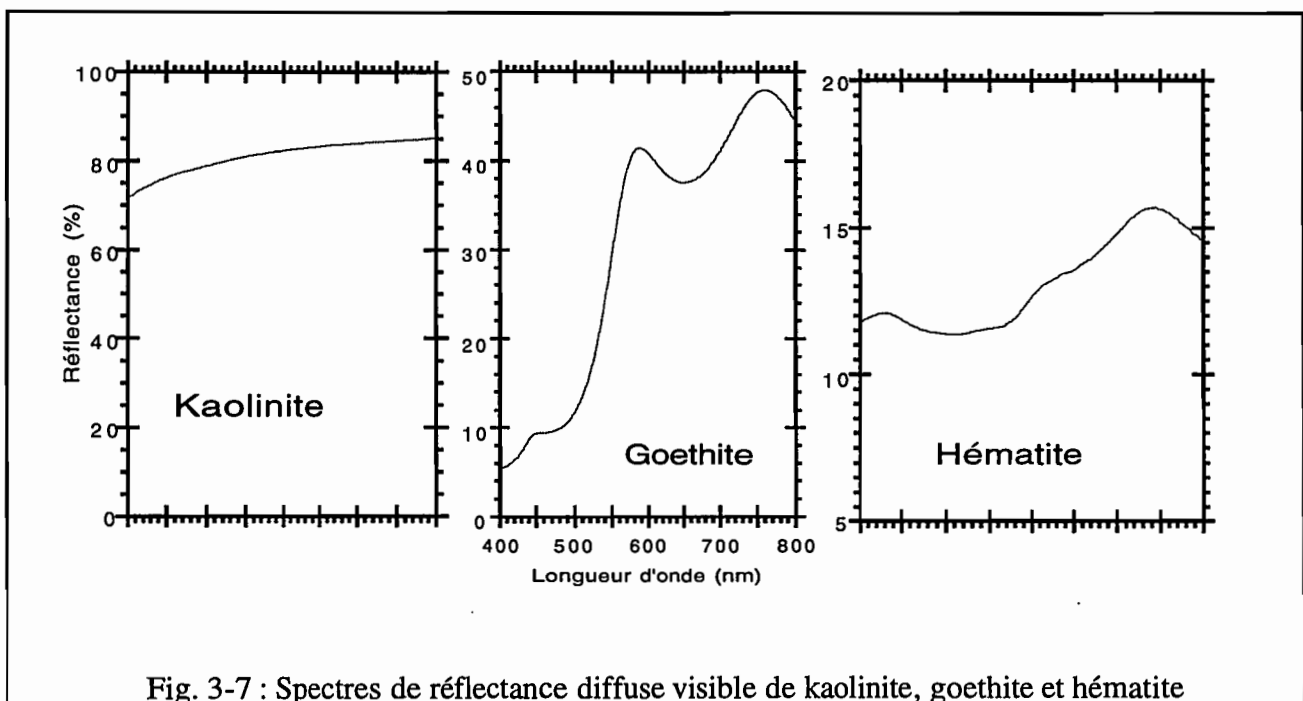
Le domaine du visible est compris entre 770 et 400 nm. Pour le spectrophotomètre utilisé pour cette étude, il débute à 800 nm (changement de détecteur).

L'indice le plus simple employé par les pédologues tropicaux pour caractériser les sols est la couleur (sols rouges, sols beiges, sols bruns; Ségalen, 1994). Les couleurs sont en fait la conséquence d'absorptions de la lumière dans un domaine précis du spectre électromagnétique, le

domaine auquel nous sommes sensibles (400-770 nm). Nos yeux se comportent donc comme des capteurs capables de détecter les variations d'énergie des ondes de longueurs d'onde comprises entre 400 et 770 nm. En réalité, chacun d'entre nous possède une vision qui lui est propre. Cette vision est le résultat de la physiologie de l'oeil - qui présente des variations non négligeables d'un individu à un autre (Tovée, 1995) -, mais aussi d'un apprentissage culturel. Ainsi, en domaine tropical, dans les régions où les sols rouges abondent, certaines populations distinguent plusieurs nuances de rouges, là où un européen ne voit qu'une seule couleur. Il en est de même pour les peuplades inuites qui possèdent de nombreux termes pour désigner les variations du blanc de la banquise. Aussi, la grande variation dans la perception des couleurs rend difficile la comparaison entre les résultats d'auteurs différents. Il est donc important d'introduire des méthodes quantitatives pour la mesure des couleurs. Cet aspect sera exposé dans la deuxième partie de ce chapitre.

II-2- Les causes de la couleur

La figure 3-7 représente les spectres de réflectance diffuse d'un matériau blanc (la kaolinite) et de 2 matériaux colorés (la goethite et l'hématite). D'un point de vue optique, la kaolinite se distingue des 2 oxydes. En effet, la kaolinite présente des valeurs de réflectance élevées qui diminuent légèrement en allant vers l'ultraviolet. Ce comportement se traduit par une couleur blanche. Les oxydes de fer sont, eux, colorés. On a dit plus haut que cette propriété est le résultat d'une absorption sélective de radiation visibles. Comme la goethite et l'hématite n'absorbent pas au même endroit, leurs couleurs sont différentes (jaune et rouge, respectivement)



: TRANSITIONS ÉLECTRONIQUES DANS LES ATOMES ET LES IONS: TRANSITIONS DE VIBRATION DANS LES MOLÉCULES	EXCITATIONS ÉLECTRONIQUES	INCANDESCENCE, FLAMMES, ARCS, ÉTINCELLES, ÉCLAIRS, DÉCHARGES DANS LES GAZ, CERTAINS LASERS
	VIBRATIONS	TEINTE VERT-BLEUE DE L'EAU PURE ET DE LA GLACE
COULEURS DUES AU CHAMP CRISTALLIN	COMPOSÉS DE MÉTAUX DE TRANSITION	TURQUOISE, NOMBREUX PIGMENTS, CERTAINS LASERS, CERTAINS LUMINOPIHORES, CERTAINS MATÉRIAUX FLUORESCENTS
	IMPURETÉS DE MÉTAUX DE TRANSITION	RUBIS, ÉMERAUDE, GRÈS ROUGE, CERTAINS LASERS, FLUORESCENCE
	CENTRES COLORÉS	AMÉTHYSTE, QUARTZ ENFUMÉ, VERRE D'AMÉTHYSTE DU DÉSERT, FLUORESCENCE
TRANSITIONS ENTRE ORBITALES MOLÉCULAIRES	TRANSFERT DE CHARGE	SAPHIR BLEU, MAGNÉTITE
	LIAISONS CONJUGUÉES	COLORANTS ORGANIQUES, PIGMENTS BIOLOGIQUES, LAPIS LAZULI, LUCIOLES, LASERS À COLORANTS, FLUORESCENCE
TRANSITIONS DANS LES MATÉRIAUX AYANT DES BANDES D'ÉNERGIE	CONDUCTEURS MÉTALLIQUES	CUIVRE, ARGENT, OR, FER, LAITON
	SEMI CONDUCTEURS PURS	SILICIUM, GALÈNE, CRABRE, DIAMANT
	SEMI CONDUCTEURS COPÉS	DIAMANT BLEU, DIAMANT JAUNE, DIODES ÉLECTRO-LUMINESCENTES, LASERS À SEMI CONDUCTEURS LUMINOPIHORES
OPTIQUE GÉOMÉTRIQUE ET PHYSIQUE	REFRACTION DISPERSIVE	L'ARC EN CIEL, LES « FEUX » DES GEMMES, ABERRATION CHROMATIQUE
	DIFFUSION	BLEU DU CIEL, ROUGE DES COUCHERS DE SOLEIL, PIERRE DE LUNE, SAPHIR ÉTOILÉ
	INTERFERENCES	FILM D'HUILE SUR L'EAU, COUCHES ANTI-REFLETS, COULEURS DE CERTAINS INSECTES
	RESEAU DE DIFFRACTION	OPALE, CRISTAUX LIQUIDES, COULEURS DE CERTAINS INSECTES

Fig. 3-8 : Causes des couleurs (Nassau, 1980).

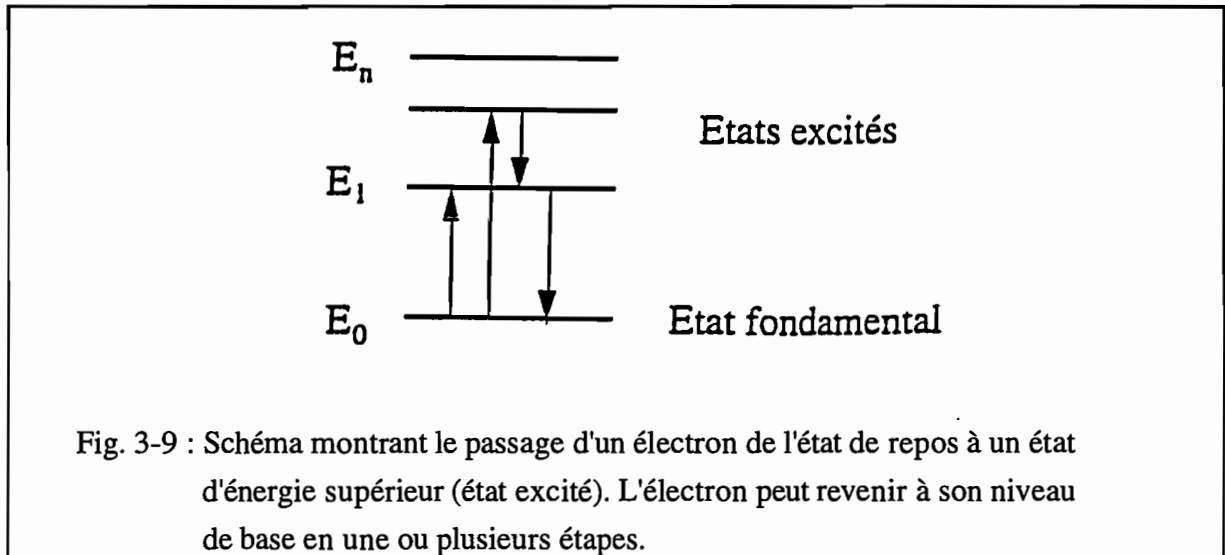
La figure 3-8 montre les causes possibles de la couleur des minéraux. On remarque que pour les composés qui contiennent des éléments de transition, par exemple du fer, les couleurs sont provoquées par le champ cristallin.

Dans le cas de la goéthite et de l'hématite, qui colorent les sols, les bandes d'absorption pourront être expliquées par cette théorie. Cela n'empêchera pas d'autres processus d'apporter leur contribution. Pour bien saisir le concept de champ cristallin, il est nécessaire d'effectuer au préalable un rappel sur la structure d'un atome.

II-3- Structure électronique d'un atome

Un atome est décrit par les caractéristiques de ses électrons : distribution spatiale autour du noyau (en d'autres termes, la forme du nuage électronique ou orbitale) et énergie. Ces 2 paramètres sont déterminés par une équation (équation de Schrödinger) dont les solutions sont appelées fonctions d'onde. Les fonctions d'onde ont 4 composantes, les nombres quantiques, n (entier, indique l'énergie de l'électron), l (donne la forme de l'orbitale de l'électron; selon les valeurs de l , les

orbitales seront désignées par les lettres s, p, d, ...), m_l et m_s . Les valeurs de ces 4 nombres déterminent complètement l'état et l'énergie de chaque électron, autrement dit, si 2 électrons ont les mêmes valeurs pour n , l et m_l , ils auront nécessairement des valeurs de m_s différentes (principe d'exclusion de Pauli).



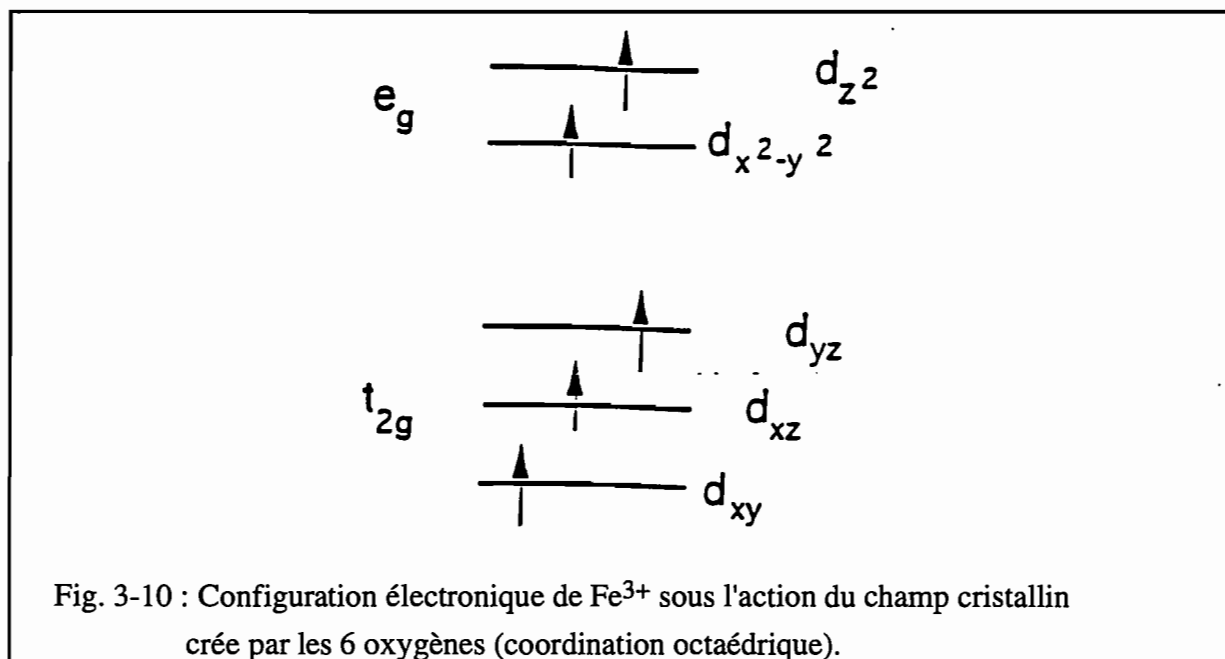
L'énergie d'un électron est représentée par les nombres quantiques. Ces nombres sont des entiers, cela veut donc dire que l'énergie d'un électron ne peut prendre que des valeurs discrètes : l'énergie est quantifiée. Pour passer d'un état énergétique 0 à un niveau supérieur 1 séparés de ΔE (phénomène appelé transition), l'électron doit donc accumuler l'énergie suffisante. C'est ce qui se passe lors du phénomène d'absorption : une radiation lumineuse possédant une énergie $\Delta E = E_1 - E_0$ est capable de propulser l'électron du niveau 0 vers le niveau 1 (fig. 4-4). Ces transitions obéissent à des règles de sélection (il existe des transitions permises, d'autres sont interdites).

Remarques :

- * Une orbitale ne peut contenir au maximum que 2 électrons (de valeurs m_s différentes).
- * Plusieurs orbitales possédant la même énergie sont dites dégénérées.

II-4- Eléments de la théorie du champ cristallin

Cette théorie et les nombreuses applications qui en découlent sont abondamment développées par de nombreux auteurs, notamment par Burns (1993); en ce qui concerne plus particulièrement le fer, le lecteur pourra également se rapporter à Goodman (1988). Aussi va t-on retracer uniquement ses grandes lignes.



La goethite et l'hématite sont des oxydes de fer, dans lesquels le fer est sous forme de Fe^{3+} . Le fer, ainsi que les autres éléments de transition du tableau périodique (Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni et Cu) ont leurs orbitales 3d incomplètes (les électrons n'occupent pas en totalité les différents niveaux énergétiques). Ainsi, des liaisons peuvent s'opérer (= remplissage des orbitales). Dans l'hématite par exemple, Fe^{3+} est entouré par 6 oxygènes, appelés également ligands (les ligands, de charge négative, sont situés aux sommets d'un octaèdre). Ceux-ci créent un champ électrostatique et imposent aux électrons 3d une certaine configuration énergétique correspondant à l'état fondamental (Fig. 3-10).

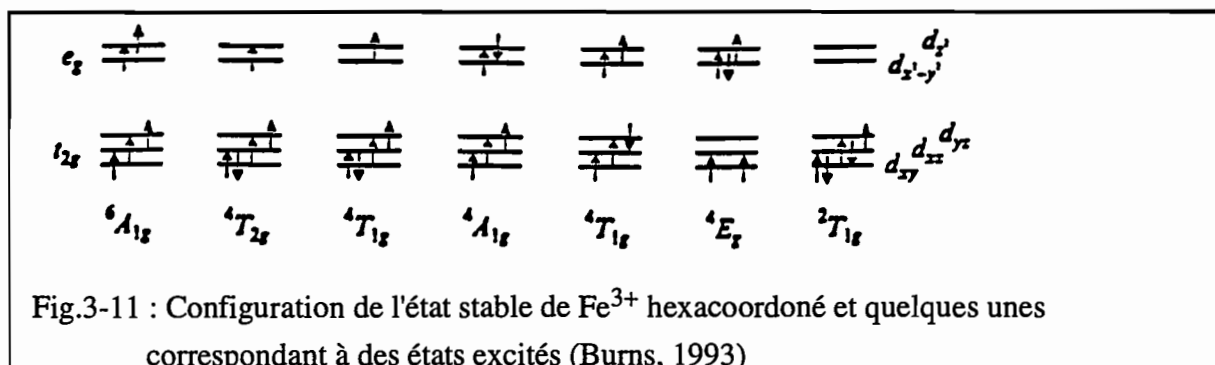
Les orbitales d sont au nombre de 5. Leurs appellations sont précisées sur la figure 3-10 (sur le côté droit). L'action du champ cristallin sépare ces orbitales en 2 groupes, e_g et t_{2g} . L'écart énergétique entre les 2 groupes d'orbitales est appelé paramètre du champ cristallin ou Δ_o .

Il faut noter que dans le cas général, la valeur Δ_o du champ cristallin, ainsi que l'énergie de chaque orbitale, dépend de plusieurs facteurs : valence de l'ion (Fe^{2+} ou Fe^{3+}), nombre de coordination (= nombre de ligands entourant l'ion), symétrie du site (c'est-à-dire présence ou non d'un centre de symétrie, par exemple), nature des ligands (O^- , OH^- , H_2O , ...), degré de distorsion du site, longueur de la liaison métal-ligand.

II-5- Signification des bandes d'absorption

Les spectroscopistes ont nommé ${}^6\text{A}_{1g}$ la configuration de base reproduite sur la figure 3-10. Dans celle-ci, chaque orbitale est occupée par un électron. Lorsqu'une radiation lumineuse arrive

sur l'ion Fe^{3+} , l'énergie des électrons est modifiée et leur configuration change. Selon la longueur d'onde, on aura une configuration différente, donc des transitions différentes depuis l'état fondamental jusqu'à l'état excité (fig. 3-11).



Ces transitions ont pour conséquence les bandes d'absorption que l'on observe sur les spectres de réflectance diffuse dans le domaine du visible et du proche infrarouge - de 400 à 1000 nm - (fig.3-7).

Les transitions de la configuration de repos ${}^6\text{A}_1$ vers une configuration d'état excité sont les suivantes (Sherman et Waite, 1985) :

Type de transition	Position des bandes d'absorption (nm)	
	Hématite	Goethite
${}^6\text{A}_1 \rightarrow {}^4\text{T}_{1g}$	885	915
${}^6\text{A}_1 \rightarrow {}^4\text{T}_{2g}$	650	650
$2({}^6\text{A}_1) \rightarrow {}^2(4\text{T}_{1g})$	530	480
${}^6\text{A}_1 \rightarrow {}^4\text{E}_g, {}^4\text{A}_{1g}$	445	435

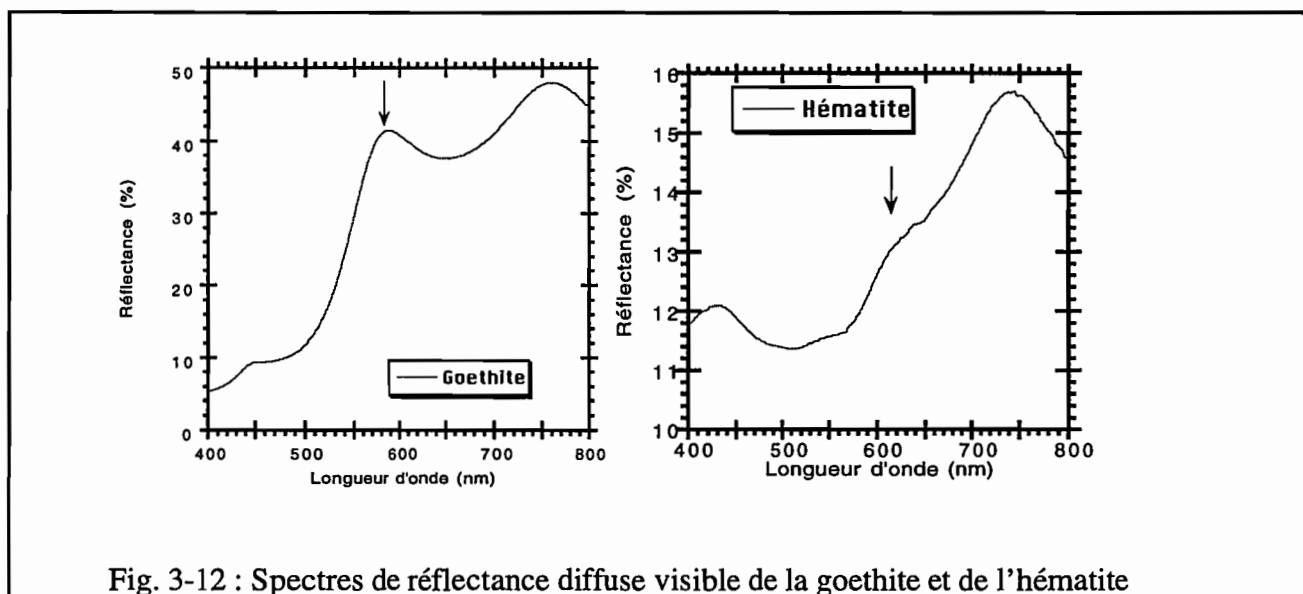
Tab. T3-1 : Position des différentes transitions électroniques pour la goethite et l'hématite

La position de ces bandes varie selon la nature des oxydes (synthétiques ou naturels), leurs conditions de formation.

On peut remarquer qu'à partir de $\lambda \approx 570$ nm (et allant vers l'ultraviolet), pour la goethite et dès 750 nm pour l'hématite, les bandes d'absorption deviennent moins bien résolues. Elles se présentent

plutôt sous forme d'inflexion ou d'épaulement. D'après la théorie du champ cristallin, la probabilité que ces transitions se fassent est très faible. Cependant elles sont effectives puisque les bandes d'absorption correspondantes apparaissent sur les spectres. Il existe donc un phénomène qui amplifie l'effet du champ cristallin. D'après Sherman et al. (1982), Sherman et Waite (1985), il s'agit du couplage magnétique de cations Fe^{3+} adjacents.

Les bandes d'absorption sont d'autant plus mal résolues qu'elles se surperposent à de larges et intenses bandes d'absorption provoquées par des transferts de charge depuis les oxygènes vers les ions Fe^{3+} (Hunt, 1977). Ces bandes, débutant dans l'ultra-violet se poursuivent dans le visible plus ou moins selon les oxydes (Hunt et Salisbury, 1970). La position dans le visible de l'épaulement marquant la fin de la bande de transfert de charge est responsable de la couleur des oxydes de fer (Sherman et Waite, 1985). Cet épaulement se produit aux alentours de 615 nm pour l'hématite et 585 nm pour la goethite (positions indiquées par les flèches).



III- SPECTROSCOPIE INFRAROUGE

III-1- Introduction

Le domaine infrarouge est la partie du spectre électromagnétique comprise entre $0,8 \mu\text{m}$ et $100 \mu\text{m}$ (fig.3-6).

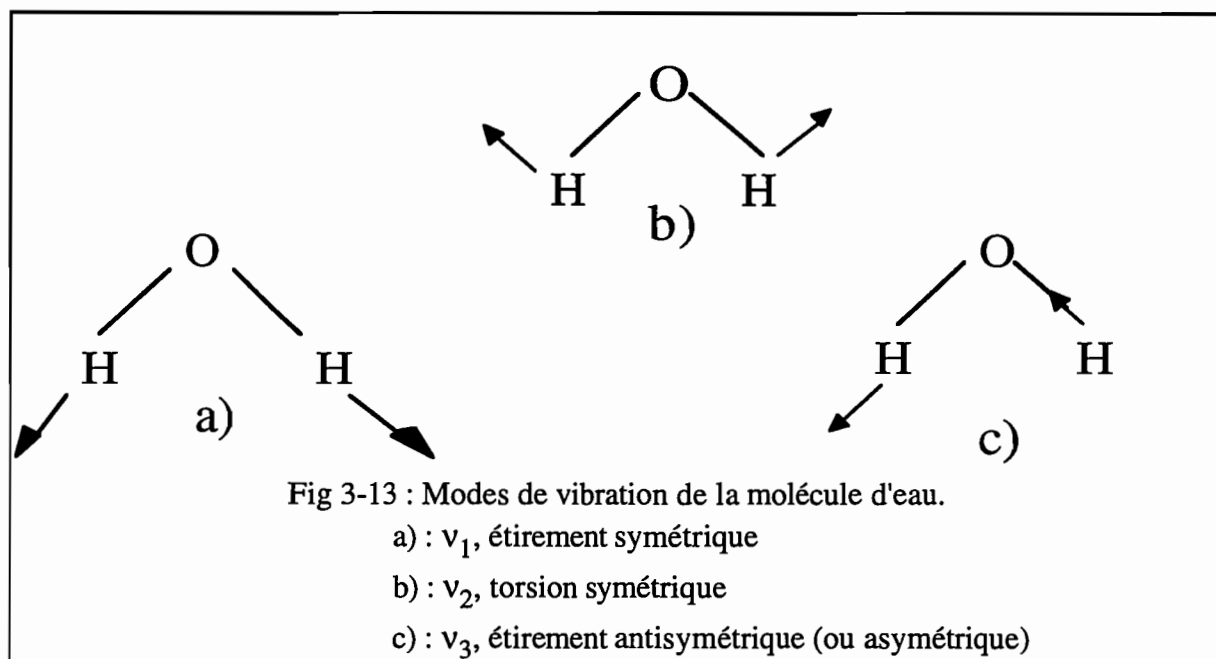
Les bandes d'absorption associées correspondent à des variations dans la longueur des liaisons ou dans les angles que forment les liaisons entre elles. A l'intérieur d'une molécule, on a donc 2 sortes

de vibration : les modes d'étirement (ou allongement) et les modes de torsion (ou déformation). Elles sont appelées vibrations fondamentales.

Dans un sol, la plupart des minéraux contiennent de l'eau, qu'elle soit adsorbée ou dans la structure, ou bien à l'état libre. Cette molécule possède une structure bien connue, on va donc présenter la spectroscopie infrarouge par l'intermédiaire de l'étude de la molécule d'eau.

III-2- Molécule d'eau

D'un point de vue structurel, l'eau est caractérisée par la longueur des 2 liaisons O-H et par l'angle H-O-H. Cela donne 3 modes de vibration qui se décomposent en 2 modes d'étirement et un mode de torsion. Ces 3 modes sont décrits sur la figure 3-13.



La molécule d'eau possède un axe de symétrie appelé C_2 . En effet, si on fait tourner cette molécule de 180° , on retrouve la configuration de départ. On applique le même traitement aux 3 modes et on arrive aux résultats suivants : les modes ν_1 et ν_2 sont symétriques, le mode ν_3 est antisymétrique.

Pour l'eau sous forme de vapeur, les positions de ν_1 , ν_2 , ν_3 sont respectivement : 3652, 1595 et 3756 cm^{-1} soit approximativement 2740, 6270 et 2660 nm. Dans la phase liquide, les liaisons hydrogènes modifient légèrement les énergies de vibration et donc les positions : 3219, 1645, 3445 cm^{-1} soit 3107, 6079 et 2903 nm respectivement (Hunt et Salisbury, 1970). Dans le cas de l'eau associée aux minéraux (eau de constitution, eau adsorbée, eau interstitielle, etc), ces positions peuvent également varier dans de larges proportions.

En plus des bandes d'absorption des modes fondamentaux, on retrouve d'autres bandes provoquées par des harmoniques ou des combinaisons de ces modes. Ces bandes se retrouvent dans le proche infrarouge, domaine spectral accessible au spectrophotomètre utilisé.

Pour l'eau libre dans les minéraux, on a les combinaisons suivantes : $(\nu_2 + \nu_3)$ à ≈ 1875 nm, $(2\nu_2 + \nu_3)$ à ≈ 1454 nm, $(\nu_1 + \nu_3)$ à ≈ 1379 nm et $(\nu_1 + \nu_2 + \nu_3)$ à ≈ 1135 nm (Hunt et Salisbury, 1970). Dans leur étude sur l'eau dans les minéraux, Aines et Rossman (1984), ont relevé les positions suivantes pour un film d'eau de 100 μm d'épaisseur : ≈ 1430 ($\nu_1 + \nu_3$) et ≈ 2000 nm ($\nu_2 + \nu_3$). Ces positions peuvent varier selon le site occupé par l'eau et selon l'importance des liaisons hydrogène.

Dans le proche infrarouge, on rencontre aussi des harmoniques de la vibration d'étirement de OH^- située à 3600 cm^{-1} .

Résumé

Dans les minéraux et pour le proche infrarouge, on a les bandes d'absorptions suivantes :

* Eau adsorbée ou libre : 1900, 1450 et 1380 nm. Les bandes sont larges.

* OH : pics centrés sur 1410 nm

III-3- détermination des bandes du proche infrarouge

III-3-1 Spectres de goethite, hématite et kaolinite

Pour la goethite (synthétique et pure), la bande d'absorption localisée à ≈ 1940 nm (fig. 3-14) est provoquée par l'eau ($\nu_2 + \nu_3$); cela confirme que la goethite contient un excès d'eau libre (Veblen, 1994). La bande faiblement exprimée vers 1375 nm est due soit à l'eau, soit aux OH ($\nu_1 + \nu_3$ ou $2\nu_{\text{OH}}$).

Pour l'hématite (naturelle) et pour la goethite, nous avons un pic vers 2200 nm que nous interprétons ci-après.

Pour la kaolinite, nous avons affaire à 2 sortes de vibrations : celles de l'eau (1370 et 1900 nm) et celles de OH^- . Les différents pics situés aux alentours de 1410 nm correspondent à $2\nu_{\text{OH}}$ (vibration d'étirement).

Remarque

Les bandes aux alentours de 915 nm pour la goethite et 885 nm pour l'hématite correspondent à des vibrations électroniques (voir paragraphe précédent).

La présence de plusieurs pics autour de 2200 nm pour la kaolinite et d'un seul (et plus large) pour la goethite et l'hématite est assez remarquable car ces 3 minéraux n'ayant pas la même structure, ni la même composition chimique, ils ne devraient pas à priori présenter une bande d'absorption à la même longueur d'onde.

Hunt et Salisbury (1970) mettent en avant des combinaisons ν_{OH}^- vibration du réseau, mais Hunt (1977) précise qu'il peut s'agir également d'une combinaison ν_{OH} avec un mode fondamental de rotation Al - OH. Pour Clark et al. (1990), ces combinaisons se situent entre 2000 et 2500 nm. Ils identifient les bandes associées aux vibrations Al-OH de la kaolinite entre 2160 et 2210 nm. Cela correspond à ce que l'on trouve.

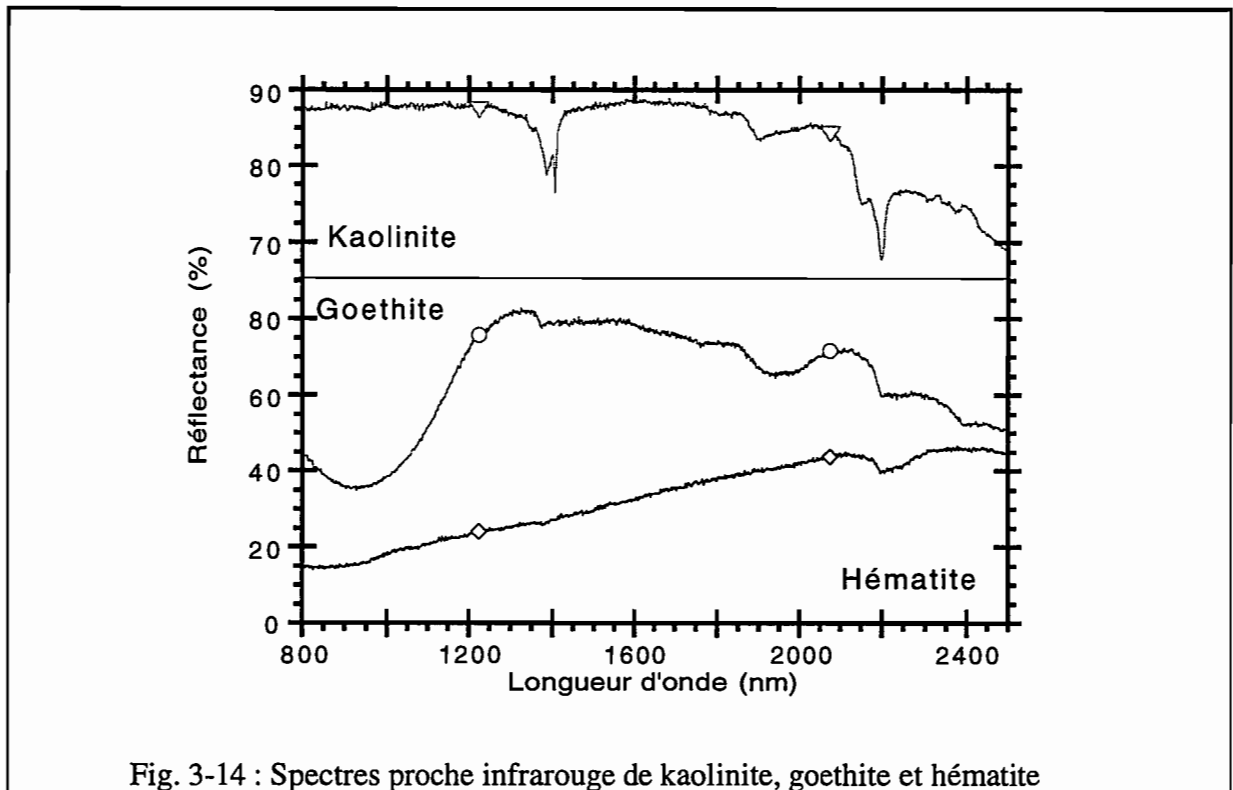


Fig. 3-14 : Spectres proche infrarouge de kaolinite, goethite et hématite

De nombreux auteurs ont étudié les oxydes de fer et la kaolinite dans l'infrarouge. Parmi ceux-ci, citons Rendon et Serna (1981), Barron et al. (1984), Cambier (1986a et b), Datta et Kunal Ghosh (1992) et Hlavay et al (1977). Ces derniers ont répertorié et attribué les différentes bandes d'absorption de la kaolinite :

étirement de la liaison OH (ν_{OH}) à 3705, 3660 et 3630 cm^{-1} (2700, 2730 et 2755 nm),
 étirement antisymétrique de Si-O à 1120, 1040 et 1020 cm^{-1} (8930, 9615 et 9805 nm),

rotation des liaisons Si-O à 700, 420 et 432 cm^{-1} (14290, 23810 et 23150 nm),
 rotation des liaisons Al-OH à 940 et 920 cm^{-1} (10640 et 10870 nm),
 vibrations Si-O-Al à 795, 760 et 540 cm^{-1} (12580, 13160 et 18520 nm).

On remarque que les combinaisons entre les différentes énergies de ν_{OH} avec le mode de rotation d'Al-OH se situent bien entre 2150 et 2200 nm. Ces combinaisons Al-OH sont importantes pour l'étude des minéraux argileux. En effet, Madeira (1995), à partir de ces bandes d'absorption a pu déterminer le rapport $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, ainsi qu'estimer les teneurs de ces minéraux pour différents latosols brésiliens - les latosols sont une classe de sols de la classification brésilienne (Camargo et al., 1987) correspondant à des sols riches en kaolinite, oxydes de fer et contenant souvent de la gibbsite. On peut les assimiler à des sols ferrallitiques.

III-3-2- Cas de la bande à 2200 nm de la goethite et de l'hématite

La combinaison entre ν_{OH} et une vibration du réseau peut également expliquer la bande située à 2200 nm sur le spectre de la goethite. En revanche, pour l'hématite, l'interprétation est plus délicate. Des travaux mettent en évidence une non-stoechiométrie de la composition de l'hématite en raison de l'incorporation d'OH dans le réseau (Stanjek et Schwertmann, 1992; Morin, 1994).). Ceux-ci ont étudié des hématites synthétiques et naturelles, et ils ont constaté en spectroscopie infrarouge et en diffraction X que de l'eau sous forme hydroxylée était présente dans la structure cristalline. Il serait donc intéressant de mesurer les spectres de réflectance d'hématites naturelles provenant de différents environnements dans le domaine du proche infrarouge et de suivre les événements situés vers 2200 nm.

III-3-3- Identification du fer structural de la kaolinite

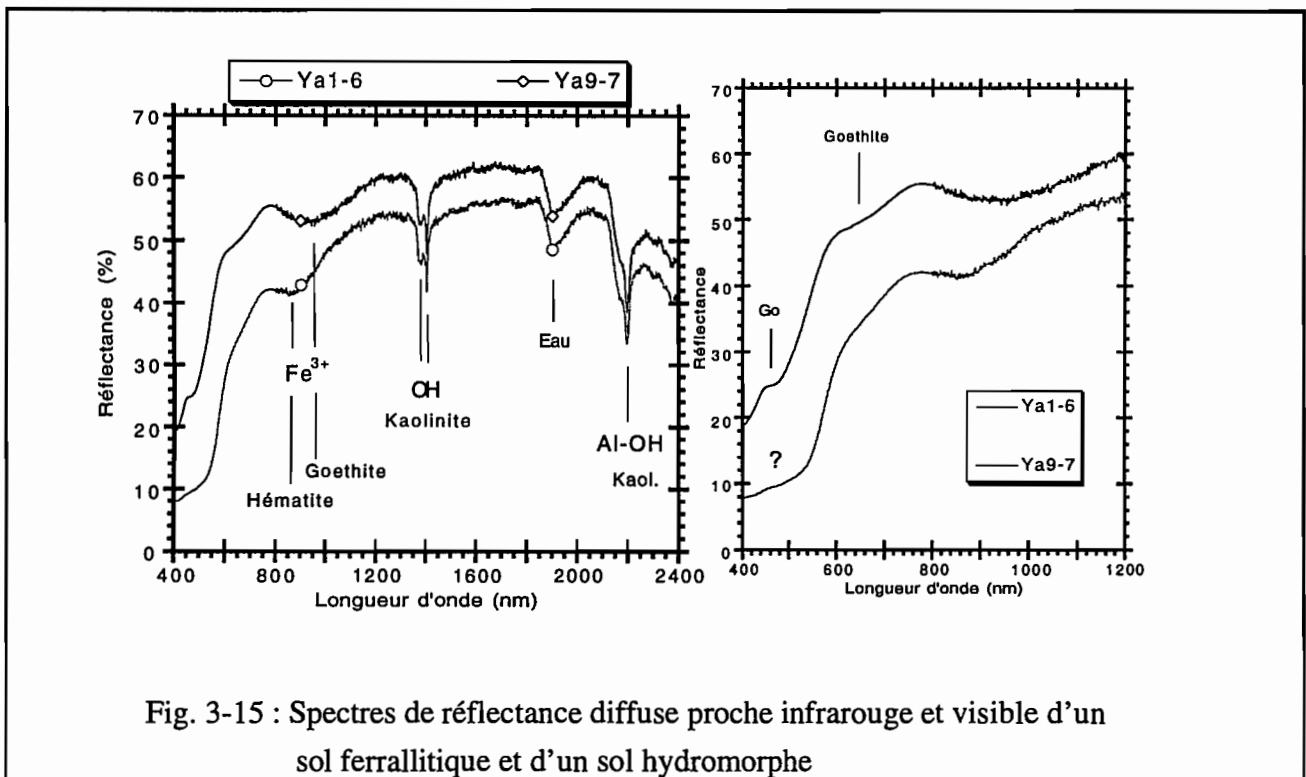
Récemment, Delineau et al (1994) ont étudié le fer substitué dans le réseau de la kaolinite. Ils ont mis en évidence, en confrontant les résultats du proche infrarouge et de RPE, 2 bandes d'absorption provoquées par les vibrations d'élongation et de déformation des liaisons Al-Fe³⁺-OH. Leurs positions sont respectivement à 3600 et 875 cm^{-1} (2775 et 11430 nm respectivement) . Dans le proche infrarouge, les auteurs ont détecté la combinaison des 2 modes (3600 + 875) ainsi que l'harmonique du mode d'élongation (7025 cm^{-1}). En longueur d'onde, cela donne 2235 et 1390 nm. La position du pic de la kaolinite à 2235 nm indique donc la présence de fer dans la structure cristalline de la kaolinite. La limite de détection a été estimée par les auteurs à 0,2%.

IV-4- Spectres VIS-PIR de sols ferrallitiques et hydromorphe

On a choisi comme exemple 2 sols de la toposéquence de Yabone, les horizons Ya1-6 et Ya9-7 (fig. 3-15).

On rappelle que Ya1-6 est un sol ferrallitique typique alors que Ya9-7 est un sol hydromorphe. Ya1-6 est rouge car la teneur en hématite est supérieure à celle de la goéthite (0,8 contre 0,5 %). Pour Ya9-7, c'est l'inverse (0,6 contre 0,1 %), d'où la couleur beige.

Ces sols sont composés de kaolinite, quartz, goéthite et hématite. On pourrait donc croire que les spectres sont simplement le résultat d'une combinaison additive des caractéristiques spectrales de chacun des composants, modulée par les teneurs de ces derniers. Or un sol peut être assimilé à un mélange intime de composants de toute taille, et dans ce cas le spectre résultant est beaucoup plus complexe (Singer, 1981).



Ainsi, quand on analyse les spectres de la figure 3-15, on vérifie aisément que les choses ne sont pas simples. En effet, on a vu que l'on pouvait considérer un spectre de réflectance comme la superposition d'un fond continu et de bandes d'absorption.

Si on prend en compte dans un premier temps uniquement la ligne de base, on constate qu'entre 2400 et 1300 nm, l'allure du spectre reproduit celui du spectre de la kaolinite. L'influence des

oxydes de fer se traduit par une diminution globale des valeurs de réflectance. Comme l'hématite est plus absorbante que la goethite, le sol rouge présente des valeurs de réflectance plus basses que le sol beige. Si maintenant, on considère les bandes d'absorption, on retrouve celles de la kaolinite.

Entre 1300 et 400 nm, l'allure et les bandes d'absorption sont celles des oxydes de fer. Dans le sol beige, on distingue assez bien la présence de goethite (bandes à 930, 650, 480 nm). En revanche, l'hématite n'apparaît pas nettement. Dans le sol rouge, les bandes d'absorption sont peu exprimées (d'où le point d'interrogation), ce qui rend les attributions difficiles.

D'un autre côté, si entre 2400 et 1300 nm on peut approximer l'allure du fond continu, en revanche, entre 1300 et 400 nm, cela pose un problème épineux. Ce qui rend d'autant plus difficile l'analyse des bandes d'oxydes de fer. L'interprétation des spectres de réflectance diffuse passe donc soit par des méthodes qui prennent en compte ce continuum et l'estiment le plus correctement possible (en général, méthode des gaussiennes; Singer, 1981 ou Clark et Roush, 1984, entre autres) soit qui le laisse de côté (par exemple, méthode de la dérivée seconde; Holler et al., 1989). Cette dernière a été choisie pour l'étude de la toposéquence de Yabone. L'intérêt de cette méthode sera développé dans la seconde partie de ce chapitre, mais on peut déjà dire qu'elle semble plus fiable que la méthode des gaussiennes, pour l'étude des sols en tout cas. En effet, dans cette deuxième méthode, on simule un spectre expérimental en le décomposant en un nombre arbitraire de gaussiennes. Arbitraire, car dépendant de l'utilisateur. Ainsi, dans une simulation parfaite, certaines gaussiennes peuvent-elles n'avoir aucune justification physique (Malengreau, 1994).

On a précisé plus haut que la couleur d'un sol était liée aux teneurs relatives en goethite et hématite. Pour affiner cette relation, il est donc nécessaire à la fois de pouvoir quantifier la couleur et de déterminer le rapport goethite/hématite..

REFERENCES

Aines R.D. and Rossman G.R., 1984, Water in minerals ? A peak in the infrared, *Journal of Geophysical Research* , Vol. 89, n° B6, pp. 4059-4071.

Barron V., Rendon J. L., Torrent J. and Serna C. J., 1984, Relation of infrared, crystallochemical, and morphological properties of Al-substituted hematites, *Clays and Clay Minerals* , Vol. 32, N° 6, pp.475-479.

Bédidi A., 1995, Mesures spectrométriques de laboratoire, SPECTEL '95, La Serena, 24-27 April.

Bedidi A., Cervelle B., Madeira J., Pouget M., 1992, Moisture effects on visible spectral characteristics of lateritic soils, *Sol Science* , Vol.153, N° 2, pp. 129-141.

Burns R. G., 1993, Mineralogical applications of crystal field theory, 2nde éd., *Cambridge Topics in Mineral Physics and Chemistry* , Cambridge University Press, 551 p.

Camargo M., Klant E. et Kauffman J. H., 1987, Sistema Brasileiro de classificação de solos, B. Inf., *Soc. Bras. Ci. Solo* , 12, pp. 11-33

Cambier P., 1986a, Infrared study of goethites of varying crystallinity and particle size : I. Interpretation of OH and lattice vibration frequencies, *Clay Minerals* , 21, pp. 191-200.

Cambier P., 1986b, Infrared study of goethites of varying crystallinity and particle size : II. Crystallographic and morphological changes in series of synthetic goethites, *Clay Minerals* , 21, pp. 201-210

Cervelle B., 1995, Diffuse reflectance properties of mineral bearing surfaces, SPECTEL'95, La Serena, 24-27 April.

Cervelle B. et Moelo Y., 1990, Advanced Microspectroscopy, in " *Advanced Microscopic Studies of Ore Minerals* ", chapt.13, ed. J.L. Jambor & D.J. Vaughan, Mineral. As. Canada, Ottawa, pp 379-408.

Cierniewski J. and Courault D., 1993, Bidirectional reflectance of bare soil surfaces in the visible and near-infrared range, *Remote sensing reviews* , Vol. 7, pp. 321-339

Clark R. N. and Roush T. L., 1984, Reflectance spectroscopy : quantitative analysis techniques for remote sensing applications, *Journal of Geophysical Research* , Vol. 89, n° B7, pp. 6329-6340

Clark R.N., King T. V. V., Klejwa M., Swayze G.A. and Vergo N., 1990, High spectral resolution reflectance spectroscopy of minerals, *Journal of Geophysical Research*, Vol. 95, n° B8, pp. 12,653-12,680.

Datta M. and Ghosh K., 1992, Oxides and hydrous oxides of iron and aluminium : an approach for their isolation from soils and their characteristics as compared with synthetic and natural minerals, *Pédologie*, XLII-3, pp.297-326

Delineau Th, Allard Th, Muller J. P., Barres O., Yvon J. and Cases J. M., 1994, FTIR reflectance vs EPR studies of structural iron in kaolinites, *Clays and Clay Minerals* , Vol. 42, n° 3, pp. 308-320

Frei R.W. et MacNeil J.D., 1973, Diffuse reflectance spectroscopy in environmental problem-solving, CRC Press, 220 p.

Goodman B. A., 1988, An introduction to physical and chemical principles, in " *Iron in Soils and Clay Minerals* ", Editeurs Stucky J. W., Goodman B. A. and Schwertmann U, NATO ASI Series, Series C, Vol. 217, pp. 19-36

Hapke B., 1981, Bidirectional reflectance spectroscopy. I- Theory, *Journal of Geophysical Research* , Vol. 86, n° B4, pp. 3039-3054

Hapke B., 1993, Theory of reflectance and emittance spectroscopy,

Hiroi T. and Takeda H., 1990, A method to determine silicate abundances from reflectance spectra with applications to asteroids 29 amphitrite associating it with primitive achondrite meteorites, *Icarus* , 88, pp. 205-227

Hlavay J., Jonas K., Elek S. and Inczedy J., 1977, Characterization of the particle size and the cristallinity of certain minerals by infrared spectrophotometry and other intrumental methods. I- Investigations on clay minerals, *Clays and Clay Minerals* , Vol. 25, pp. 451-456

Holler F., Burns D. H. and Callis J. B., 1989, Direct use of second derivatives in curve-fitting procedures, *Applied Spectroscopy* , Vol. 43, N° 5, pp. 877-882

Hunt G.R., 1977, Spectral signatures of particulate minerals in the visible and the near-infrared, *Geophysics* , Vol. 42, n°3, pp. 501-513.

Hunt G.R. and Vincent R.K., 1968, The behavior of spectral features in the infrared emission from particulate surfaces of various grain sizes, *Journal of Geophysical research* , Vol. 73, n° 18, pp. 6039-6046.

Hunt G.R. et Salisbury J.W., 1970, Visible and near-infrared spectra of minerals and rocks. I. Silicate minerals, *Modern Geology* , Vol. I, pp. 283-300.

Johnson P. E., Smith M. O. and Adams J. B., 1992, Simple algorithms for remote determination of mineral abundances and particle sizes from reflectance spectra, *Journal of geophysical research* , Vol. 97, n° E2, pp. 2649-2657

Madeira J., Bédidi A., Pouget M., Cervelle B. and Flay N., 1995, Spectral (MIR) determination of kaolinite and gibbsite contents in lateritic soils, *C. R. Acad. Sci. Paris* , t. 321, série IIa, pp. 119-128

Malengreau N., 1994, Approche par spectroscopie optique des statuts du fer et du titane dans les matériaux kaolinitiques. Application au traçage des processus d'altération et d'érosion en régions tropicales humides, Thèse, Paris VI, 230 p. + annexes

Morin G., 1994, Cristallochimie du fer dans les bauxites. Application à l'étude du gisement de Bidi-Koum (Guinée), *Thèse* , Paris VII, 231 p.

Mustard J. F. and Pieters C. M., 1989, Photometric phase functions of common geologic minerals and applications to quantitative analysis of minerals mixture reflectance spectra, *Journal of Geophysical Research* , Vol. B10, pp. 13,619-13,634

Nassau K., 1980, L'origine de la couleur, *Pour la Science* , n° 38, pp. 66-81

Rendon J. L. and Serna C. J., 1981, IR spectra of powder hematite : Effects of particle size and shape, *Clay Minerals*, 16, pp.375-381.

Ségalen P., 1994, Les sols ferrallitiques et leur répartition géographique, *Etudes et Thèses* , ORSTOM, 3 tomes.

Sherman D. M., Burns R. G. and Burns V. M., 1982, Spectral characteristics of the iron oxides with application to the martian bright region mineralogy, *Journal of Geophysical Research*, Vol. 87, N° B12, pp.10,169-10,180.

Sherman D.M. et Waite T.D., 1985, Electronic spectra of Fe³⁺ oxides and oxide hydroxides in the near IR to near UV, *American Mineralogist* , Vol. 70, pp. 1262-1269.

Singer R. B., 1981, Near infrared spectral reflectance of mineral mixtures : Systematic combination of pyroxenes, olivine, and iron oxides, *Journal of Geophysical Research* , Vol. 86, N° B9, pp.7967-7982.

Stanjek H. and Schwertmann U., 1992, The influence of aluminum on iron oxides. Part XVI : Hydroxyl and aluminum substitution in synthetic hematites, *Clays and Clay Mineral*, Vol. 40, N° 3, pp. 347-354.

Sunshine J.M., Pieters C.M. and Pratt S.F., 1990, Deconvolution of mineral absorption bands : an improved approach, *Journal of Geophysical Research* , Vol. 95, n° B5, pp. 6955-6966.

Tovée M. J., 1995, Les gènes de la vision, *La Recherche* , n°272, pp. 26-33

Vaughan D.J., 1986, Optical properties of minerals, in "*Methodes spectroscopiques appliquées aux minéraux* ", SFMC, éd. G.Calas, Vol. 2, chap.11, pp. 475-504.

Veblen D. R., 1994, Structural types of non stoichiometry in minerals, in "*Advanced Mineralogy, I. Composition, structure, and properties of mineral matter - Concepts, Results and problem* ", Marfunin A. S. editor, Springer-Verlag, 550 p.

Weidner V. R. and Hsia J. J., 1981, Reflection properties of pressed polytetrafluoroethylene powder, *J. Opt. Soc. Amer.*, 71, pp. 856-861

Wendlandt W. W. and Hecht H. G., 1966, Reflectance spectroscopy, *Interscience* , New York, U. S. A.

CHAPITRE 3B

*EXTRACTION DE NOUVEAUX PARAMETRES
DE REFLECTANCE*

I- DERIVEE SECONDE

I-1- Introduction

Avec les paramètres colorimétriques, la dérivation seconde des spectres de réflectance diffuse constitue un moyen d'extraire de l'information utile.

Lors de l'analyse des spectres visibles de la goethite et de l'hématite, on a constaté qu'à partir de 550 nm environ, ces spectres étaient caractérisés par des épaulements et des inflexions de pentes et non pas des bandes d'absorption bien nettes. Cependant, les études spectroscopiques ont montré que dans cette région, se situaient effectivement des bandes d'absorption. Dans les sols étudiés, où on a à la fois goethite et hématite, les différentes bandes d'absorptions se chevauchent ou sont encore moins bien exprimées. Il faut donc trouver un moyen de les accentuer et de les différencier. La dérivation seconde permet de réaliser cet objectif (O'Haver et Green, 1976; Cahill, 1979; Whitbeck, 1981).

Pour des raisons pratiques, on a mis dans ce paragraphe uniquement les aspects théoriques. Les applications figurent dans le chapitre suivant (calibration). En effet, on a introduit de nouvelles connaissances dans l'interprétation des courbes de dérivée seconde et il a semblé préférable de regrouper ensemble tout ce qui concerne l'utilisation de cette technique.

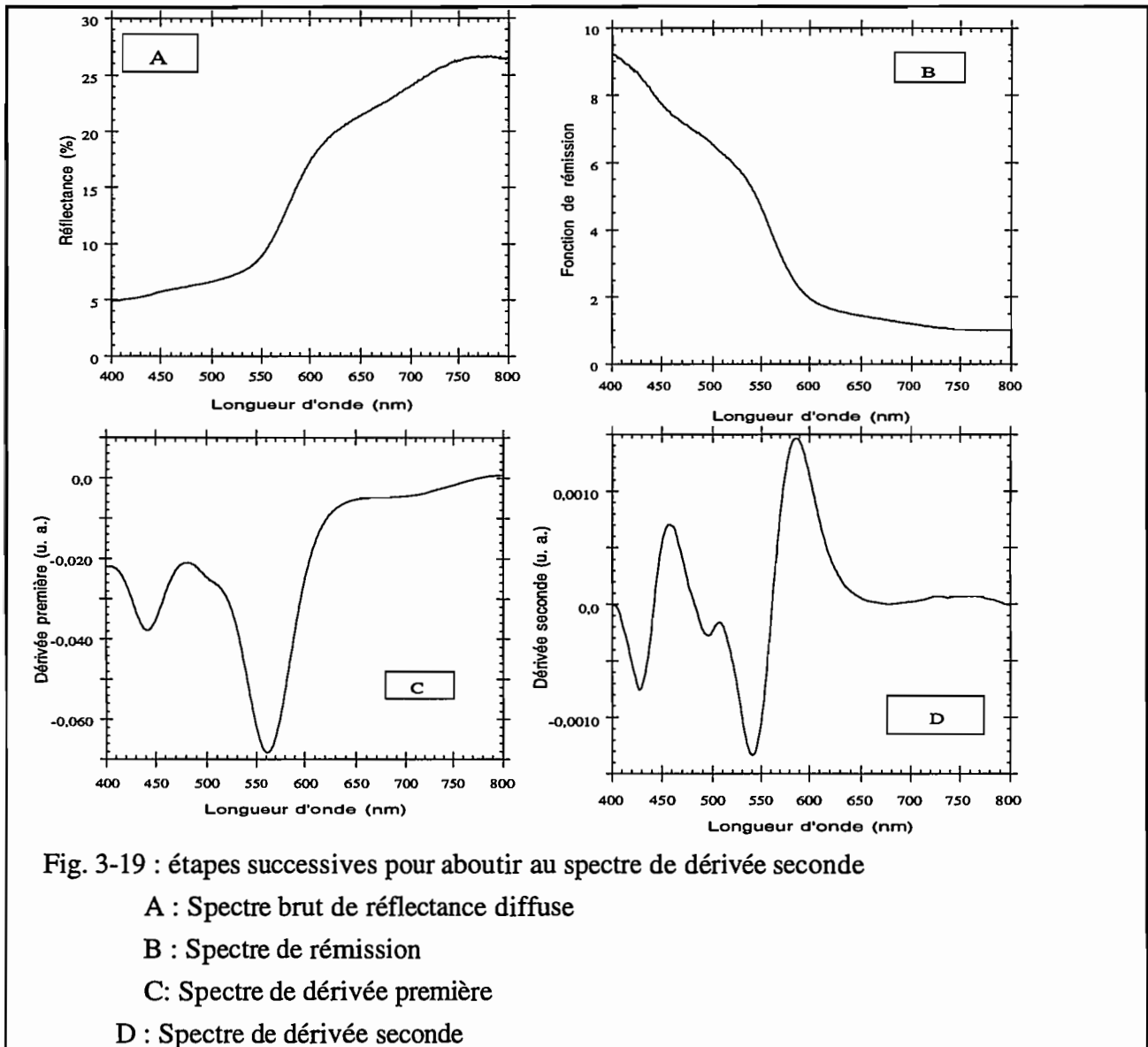
I-2- Etude d'un cas précis

On a pris l'horizon B2 Ya1-6 pour illustrer les différentes étapes menant à la courbe de dérivée seconde. Celles-ci sont représentées sur la figure 3-19. On part donc du spectre expérimental (A) et on le transforme en courbe de fonction de rémission (B), fonction exposée dans le chapitre 3. Le choix de transformer la courbe brute en courbe de fonction de rémission a été guidée par 2 raisons. D'un côté, cette dernière permet un meilleur contraste spectral dans la région 400-600 nm, comme on peut le voir sur la figure 3-19. Il s'agit donc d'une amélioration du signal initial. De l'autre, si on compare les courbes de dérivées seconde obtenues à partir, soit de la courbe brute, soit de la courbe de fonction de rémission, on s'aperçoit, pour les échantillons étudiés et pour la gamme de longueur d'onde considérée (400-800 nm), que l'attribution des bandes d'absorption est plus aisée dans le cas de la fonction de rémission. Dans la suite de l'exposé, les courbes de dérivée seconde seront donc toutes obtenues à partir de la fonction de rémission.

La dérivée seconde amplifiant les variations de pente, elle est très sensible à tout facteur modifiant l'allure de la courbe, et donc au bruit expérimental. Il est alors nécessaire de procéder à un lissage préalable de la courbe de fonction de rémission. Pour cela, on a utilisé un lissage par

spline cubique (Dunfield et Read, 1972; Malengreau et al., 1994) les 2 étapes suivantes consistent en une première (C) puis une seconde (D) dérivation.

A la vue du résultat final, on vérifie bien que dériver 2 fois le spectre initial a permis de mettre en évidence 3 bandes d'absorption qui n'étaient pas exprimées distinctement sur le spectre brut. Mais comme le font remarquer Talsky et al. (1978), cette technique n'augmente pas la quantité d'informations disponibles sur le spectre, elle améliore simplement le contraste spectral.



L'emploi de la dérivée seconde permet également de s'affranchir du problème de la détermination de la ligne de base (Holler et al., 1989). On a vu en effet que l'on pouvait considérer un spectre de réflectance diffuse comme la superposition d'un continuum et de bandes d'absorption. La définition de cette fonction de continuum est en revanche au coeur d'autres techniques de traitement des spectres, comme la décomposition en gaussienne (entre autres, Sunshine et al., 1990).

I-3- Compléments théoriques

La technique de la dérivation a été utilisée dès les années 50 et depuis, son champ d'application s'est étendu à toutes les méthodes analytiques (UV-VIS, IR, RMN, RPE, chromatographie, luminescence, entre autres). Le support théorique a été donc bien étudié et dans ce paragraphe, on intégrera les résultats les plus importants pour une meilleure compréhension de cette méthode. Il s'agit donc de préciser ce qu'il vient d'être dit.

Les applications dans la région du visible ont été surtout réalisées dans le domaine pharmaceutique. En sciences de la Terre, elles sont beaucoup moins nombreuses et plus récentes (Kosmas et. al, 1984 et 1986; Huguenin et Jones, 1986; Malengreau, 1994 et 1995). Cela explique que les études théoriques aient surtout porté sur la spectroscopie en transmission, avec donc l'utilisation de la loi de Beer-Lambert (chapitre 3A). Comme on l'a vu, les conséquences de cette loi ne sont transposables que sous certaines conditions (rarement respectées) à la spectroscopie en réflectance diffuse. On va donc exposer les résultats de la technique de dérivation en transmission (absorption en fonction de la longueur d'onde).

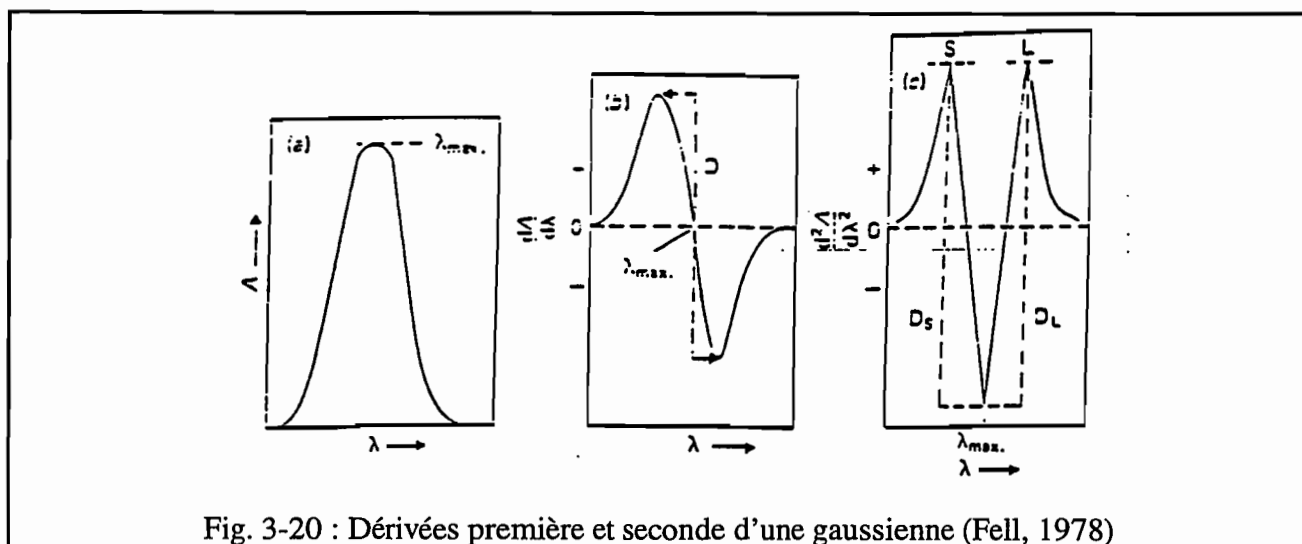


Fig. 3-20 : Dérivées première et seconde d'une gaussienne (Fell, 1978)

Dans le cas idéal, une bande d'absorption peut être décrite approximativement par une fonction de Gauss. La figure 3-20 permet de visualiser les transformations qui se produisent quand on dérive 2 fois une bande d'absorption. On remarque ainsi que le maximum (minimum) d'absorption de la courbe initiale (λ_{max} , resp. λ_{min}) correspond sur la dérivée première au point d'annulation de la courbe, alors qu'il équivaut à un minimum (maximum) sur la dérivée seconde, entouré de 2 pics satellites. Ainsi, les bandes d'absorption sont plus fines, donc plus nettes en dérivée seconde. Cette

caractéristique est encore plus évidente dans le cas de chevauchement de plusieurs gaussiennes, autrement dit d'un épaulement (fig. 3-21A).

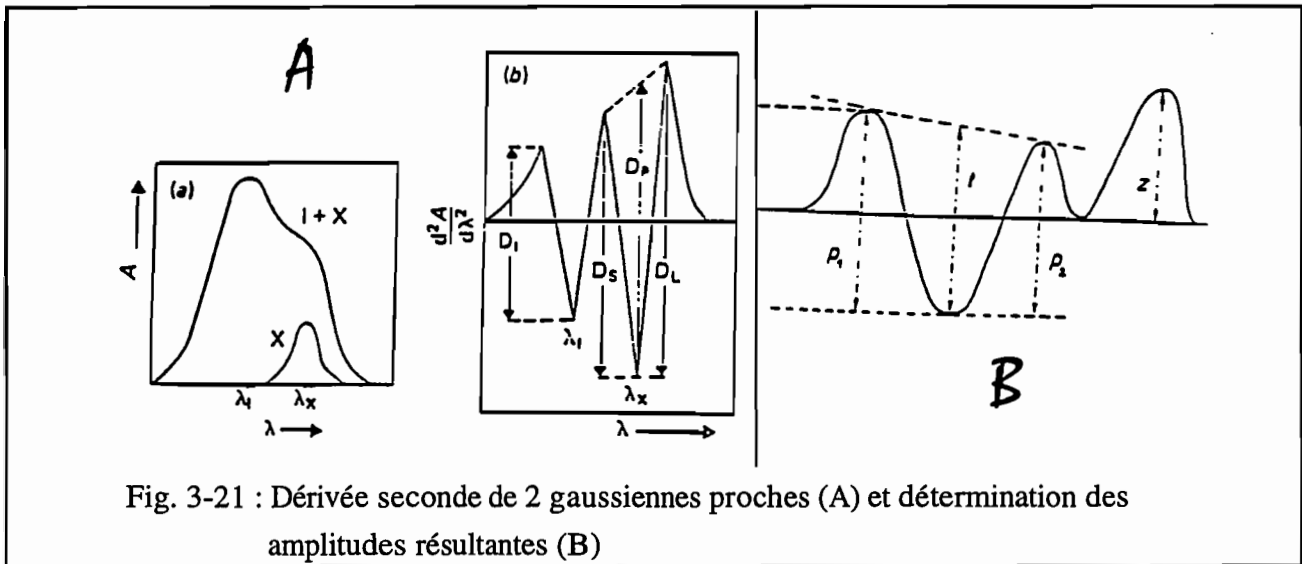


Fig. 3-21 : Dérivée seconde de 2 gaussiennes proches (A) et détermination des amplitudes résultantes (B)

I-3-1- Détermination de l'amplitude d'une bande d'absorption

La dérivation permet, on l'a déjà signalé, de ne pas tenir compte de la ligne de base (continuum). En fait, la dérivée première élimine une ligne de base linéaire, alors que la dérivée seconde linéarise une fonction de continuum parabolique (Talski et al., 1978). Ce point est important à souligner, car il conditionne la précision de la quantification. A ce propos, il faut souligner qu'une relation linéaire entre la teneur en une phase et l'intensité de sa bande d'absorption n'est possible que sous certaines conditions liées au strict respect de la loi de Beer-Lambert. En pratique et en particulier pour les données acquises en réflectance diffuse, ces conditions ne sont pas remplies. Il est donc nécessaire d'établir des relations empiriques. On peut procéder alors de 3 façons différentes (Talsky et al., 1978; O'Haver et Green, 1976; fig. 3-21B) :

* Méthode de la tangente (t) : comme on peut le voir, elle donne des résultats fiables à condition que la ligne de base soit linéaire.

* Méthode « pic à pic » (p) : elle est très souvent utilisée dans le cas d'échantillons à plusieurs composés. On remarque que l'amplitude peut être déterminée soit par p_1 , soit par p_2 . D'après les études effectuées sur ce type de système (dérivée seconde d'épaulement), p_1 (ou D_L sur la figure 3-21A) est très souvent le paramètre le plus fiable (Fell, 1978).

* Méthode « zéro-pic » : elle peut être utilisée dans certains cas. Cette méthode a été retenue par Sempere et al. (1993) pour leur étude sur la teneur en nitrate de quelques sols espagnols.

I-3-2- Relation entre les amplitudes d'une gaussienne et de sa dérivée seconde

L'amplitude d'une bande d'absorption sur une courbe de dérivée seconde peut donc être déterminée de plusieurs façons. Pour que le terme « amplitude » soit le plus précis possible, il est nécessaire d'établir la relation existant entre l'amplitude d'une bande sur une courbe expérimentale et celle déterminée sur la courbe de dérivée seconde. Pour cela, on a supposé encore une fois que la bande d'absorption de la courbe brute est une gaussienne caractérisée par son amplitude A et sa demi-largeur σ définie par rapport au point d'inflexion (fig. 3-22). Son équation a alors la forme suivante :

$$y = A \times e^{-\frac{x^2}{2\sigma^2}}$$

Quand on dérive deux fois cette gaussienne, l'amplitude A' (méthode pic-à-pic) de la bande d'absorption est définie par

$$A' = A/\sigma^2(2e^{-3/2} + 1)$$

et la largeur L est liée à σ par : $L = 2\sigma\sqrt{3}$.

On voit donc que l'amplitude A' déterminée sur la courbe de dérivée seconde est proportionnelle au rapport A/σ^2 alors que la largeur L est uniquement proportionnelle à σ . Une augmentation de A' s'accompagne donc de la diminution de la largeur de la bande, si A reste stable.

Remarque

Pour déterminer le paramètre de largeur de bande sur la courbe de dérivée seconde, on aurait pu procéder comme pour la courbe brute, mais l'expérience montre que L est le paramètre le plus simple à définir.

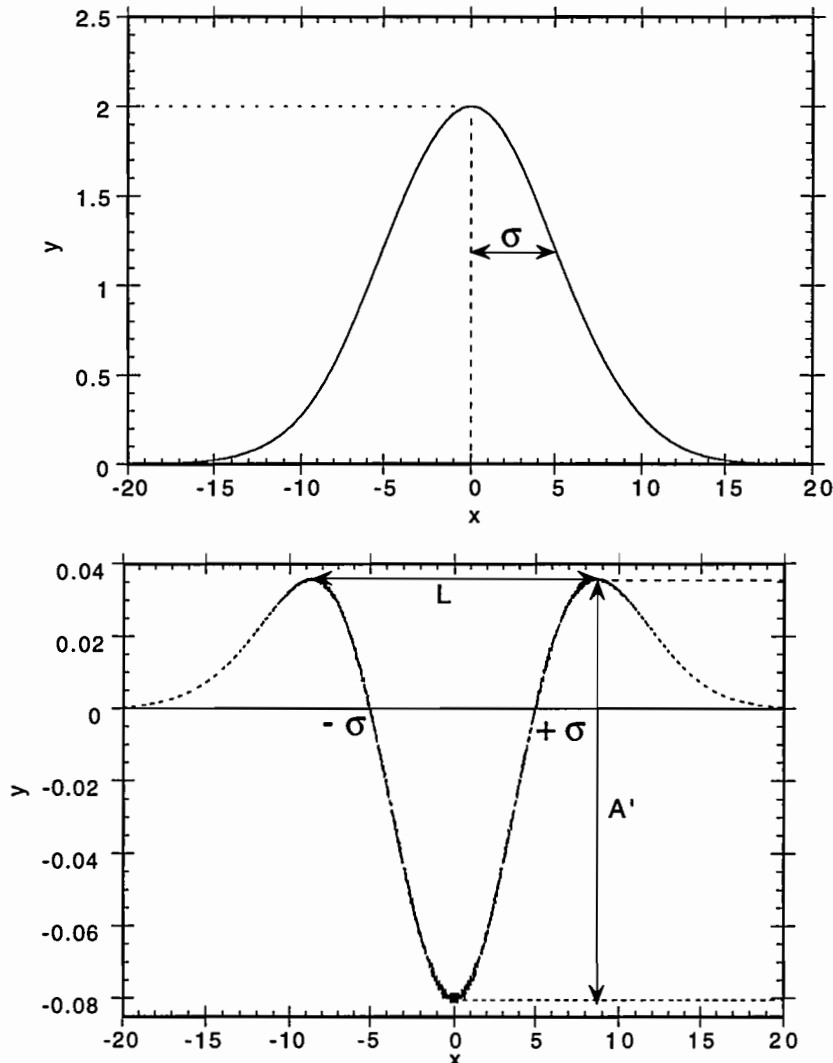


Fig. 3-22: Relation entre les amplitudes d'une gaussienne (en haut) et de sa dérivée seconde (en bas)

Une autre conséquence de la dérivation est l'augmentation du bruit par rapport au bruit de la courbe brute. Ainsi, pour la dérivée seconde, le facteur est de l'ordre de 10 (Talsky et al., 1978). D'où la nécessité de lisser. Mais le lissage peut entraîner une diminution du contraste. Il faut donc trouver un compromis pour obtenir un bon rapport signal/bruit sans perte importante d'information. L'influence du bruit sur la qualité des courbes de dérivée seconde a été étudié, entre autres, par Cahill (1979), O'Haver et Begley (1981).

Remarque :

Dans cette étude, l'obtention de la dérivée seconde a été réalisée par un traitement numérique sur ordinateur. Talsky et al. (1978), Craven et al. (1988) ont fait l'inventaire d'autres techniques de

dérivation. Par exemple, sur certains spectrophotomètre, il est possible d'acquérir les données directement en dérivée seconde. Dans tous les cas, il est nécessaire de jouer sur divers paramètres afin d'optimiser le rapport signal/bruit.

II- COLORIMETRIE

II-1- Introduction

II-1-1- Le système Munsell

La couleur est très utilisée par les pédologues pour marquer les différences entre plusieurs horizons. Dans ce but, ils utilisent des codes de couleurs dont le plus répandu est la charte Munsell (Munsell, 1988). Par exemple, la classification américaine des sols intègre l'utilisation de cette charte lors de l'établissement des cartes (Soil Survey Staff, 1975).

A. H. Munsell, professeur de peinture, s'est intéressé à la logique des couleurs (Dordet, 1990). Pour atteindre son objectif, il a d'abord caractérisé les 3 paramètres indispensables à une définition correcte de la couleur, la luminosité (value), la teinte (hue) et la saturation (chroma). Il les a ensuite ordonnés selon un système de coordonnées circulaires. Les valeurs de la luminosité sont comprises entre 0 et 10 et placées sur un axe vertical. Autour de celui-ci est disposé le cercles des couleurs, rouge (R), pourpre (P), bleu (B), vert (G), jaune (Y) ainsi que des mélanges (RP, PB, BG, GY et YR). Chacune des 10 portions ainsi constituées est divisée à son tour en 10 niveaux notés de 1 à 10. Un atlas des couleurs, le " Munsell book of color " synthétise de façon commode ces paramètres en offrant à l'utilisateur la possibilité de comparer n'importe quel objet avec un échantillon caractérisé (teinte, luminosité et chroma). Outre le fait, déjà signalé que la perception de la couleur est un phénomène subjectif, ce système présente l'inconvénient d'être incompatible avec une mesure automatique de la couleur.

II-1-2- Le système C. I. E.

L'introduction dans les années 60 de spectrophotomètres à acquisition automatique des spectres de réflectance diffuse a permis la quantification des paramètres colorimétriques, sur les bases des recommandations de la Commission Internationale de l'Energie (C. I. E). Ces paramètres, que l'on peut qualifier de standard, permettent des comparaisons fiables et peuvent donc être utilisés comme outil dans l'étude de matériaux colorés (sols, par exemple).

II-2- Détermination des paramètres C.I.E

II-2-1-Introduction

La couleur d'un matériau dépend de 3 principaux facteurs (Peckett, 1993)

- * la distribution de l'énergie selon la longueur d'onde et pour une lumière donnée,
- * la proportion de lumière incidente réfléchi par le matériau pour chaque longueur d'onde,
- * la réponse de l'oeil à chaque longueur d'onde.

On va considérer brièvement ces 3 facteurs.

* Source lumineuse ou illuminant

La connaissance précise de la répartition spectrale de l'éclairage utilisé est indispensable. En effet, la couleur d'un objet sera perçue différemment selon qu'il se trouve à la lumière du jour ou sous une ampoule à incandescence classique. C'est pour cette raison que la C. I. E. a défini un certain nombre d'illuminants (illuminants A, B, C, D65, par exemple). La source lumineuse la plus intéressante pour nous est l'illuminant C. C'est le plus couramment utilisé. Il représente une lumière moyenne du jour et il est obtenu à partir de l'illuminant A (réalisé avec une lampe au tungstène). Cependant, la C. I. E. préconise son retrait (Kowaliski, 1990) et le prochain standard sera peut-être l'illuminant D65, qui délivre une lumière plus blanche (c'est-à-dire une lumière dans laquelle toutes les couleurs sont représentées en intensité égale), très proche de la lumière du jour. La principale raison du maintien de l'illuminant C est que l'illuminant D65 est actuellement impossible à réaliser; on approche seulement sa répartition spectrale (Dordet, 1990).

* Rayonnement réfléchi

On a vu plus haut les causes de l'absorption sélective des différentes longueurs d'onde. Les spectres de réflectance diffuse permettent d'obtenir l'intensité de chaque radiation réfléchi pour un matériau déterminé.

* Observateur standard

La perception de la couleur dépendant de la physiologie de l'oeil de l'observateur, son appréciation peut différer grandement d'un observateur à l'autre (Tovée, 1995). C'est pourquoi, la C. I. E. a institué un observateur de référence. Elle lui a attribué des sensibilités dans la perception de 3 "couleurs primaires", appelées tristimuli (ou fonctions colorimétriques).

La connaissance précise de ces 3 facteurs permet la détermination des 3 paramètres colorimétriques suivants : longueur d'onde dominante (ou teinte), luminance, pureté de la teinte.

II-2-2- Signification des paramètres colorimétriques

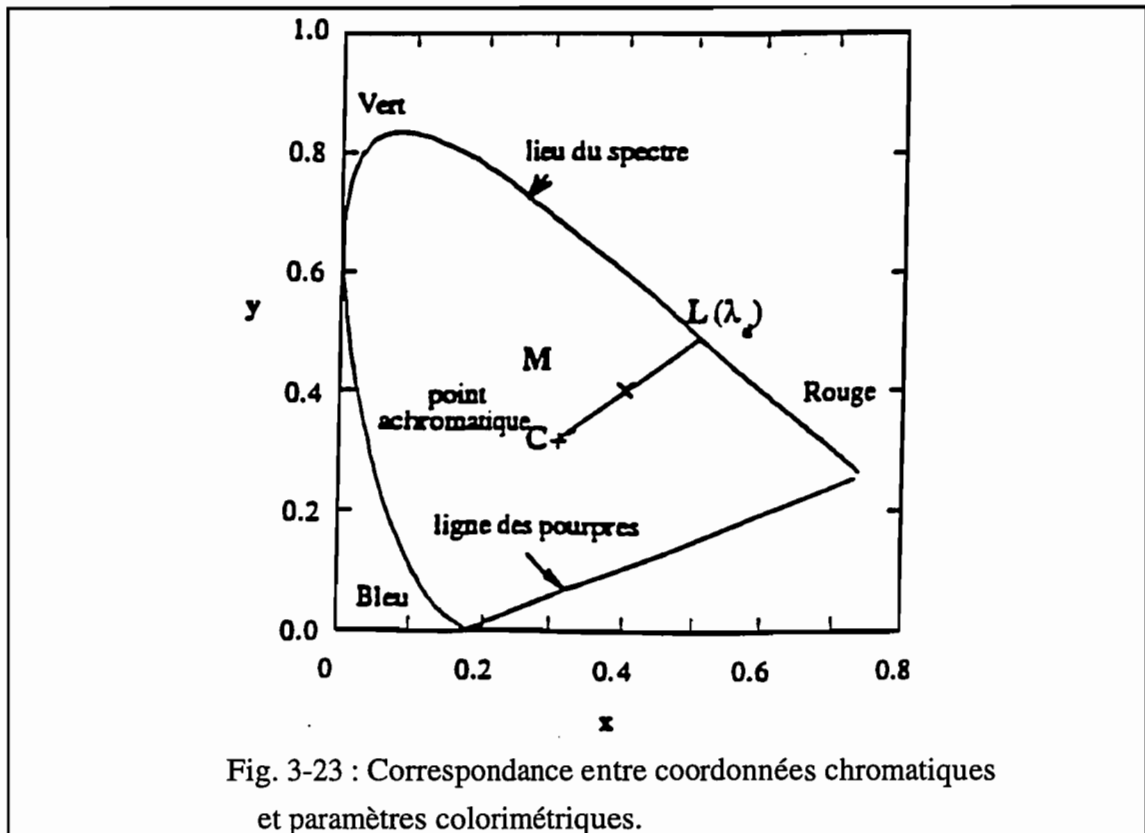
Les paramètres Munsell et C. I. E. ne sont pas équivalents. En effet, les paramètres C. I. E. ont des valeurs bien repérés sur des échelles précises (paramètres physiques) alors que les paramètres Munsell ont des variations subjectives. Des programmes permettent cependant d'établir la conversion du système C. I. E. vers le système Munsell (Escadafal, 1993; Post et *al.*, 1994).

A partir des valeurs de réflectance, on détermine les coordonnées chromatiques x et y (fig. 3-23) ainsi que la luminance Y , puis les coordonnées de Helmholtz.

Remarque :

Si la luminance est un paramètre explicite du formalisme proposé par la C. I. E., la pureté et la teinte ont été introduites pour des raisons de commodité. Ces dernières sont les coordonnées de Helmholtz.

Le plan (x,y) est appelé plan de chromaticité. L'enveloppe reliant les teintes entre elles est le lieu du spectre. Les couleurs bleu (400 nm) et rouge (700 nm) correspondent aux longueurs d'onde limites de la sensibilité de l'oeil humain. Elles sont jointes par un segment appelé ligne des pourpres. Les couleurs figurant sur ce segment sont obtenues par le mélange de ces 2 longueurs d'onde extrêmes, alors que les autres sont issues du mélange des couleurs primaires adjacentes (bleu, jaune, rouge).



Le point C correspond à la position de l'illuminant C (lumière moyenne du jour, donc blanche). Le point M représente la position d'un matériau quelconque; en prolongeant le segment CM jusqu'au lieu du spectre, on obtient le point L qui est la longueur d'onde dominante (ou teinte); le rapport CM/CL donne la pureté de la couleur, c'est-à-dire la proportion des autres longueurs d'onde (= blanc) dans la teinte obtenue. Plus le point M se situe vers L, plus la couleur est pure; réciproquement, plus M se situe vers C, plus la couleur est délavée. La valeur de la luminance Y en M est obtenue sur un axe perpendiculaire au plan de chromaticité (Y vaut 100 % en M).

Si en prolongeant CM on aboutit en L à la ligne des pourpres, on attribue à M la couleur complémentaire (longueur d'onde opposée à L par rapport à C). De ce fait, la longueur d'onde dominante prend une valeur négative (Dordet, 1990).

II-3-Application aux oxydes de fer

II-3-1-Paramètres influençant la couleur

On a dit dans le chapitre précédent que l'hématite et la goethite sont responsables de la couleur des sols. L'hématite (rouge) a un pouvoir colorant plus grand que la goethite(jaune) (Barron et Torrent, 1986). C'est ainsi qu'un sol contenant de la goethite et de l'hématite en quantité égale, aura

une couleur rouge. Les tableaux T3-4 et T3-5 donnent les paramètres Munsell et C.I.E/Helmholtz pour ces deux oxydes.

	Munsell
Hématite	5R - 2,5R
Goethite	2,5Y - 7,5YR

Tab. T3-4 : Domaine de variation des teintes Munsell pour la goethite et l'hématite (Schwertmann, 1988)

	λ_d (nm)	Pe (%)	Y (%)
Go synth. 0%	582,1	65,73	20,61
Go synth. 11%	584,8	73,6	15,63
Go synth 23%	585,0	78,03	15,24
Go Fe III 0%	581,2	59,54	29,66
Go Fe II 0%	580,8	54,81	29,12
He Miferma	603,4	12,05	7,06
He Chili	615,1	8,96	6,25

Tab. T3-5 : Paramètres de couleurs de goethites, substituées (11%, 23%) ou non (0%) en aluminium, et d'hématites.

Fe II, Fe III : goethite synthétisée à partir d'une solution de Fe II ou Fer III.

Miferma : hématite de Mauritanie; Chili : hématite de la collection de minéraux de Jussieu.

La lecture des tableaux T3-4, T3-5 et T3-6 permet de faire quelques remarques :

* a) La goethite ne présente pas des valeurs homogènes pour la luminance et la pureté. En revanche, quand les phases sont pures, la longueur d'onde dominante fluctue peu. Pour l'hématite, la situation est inverse : la pureté et la luminance ne varient pas beaucoup alors que la longueur d'onde fluctue davantage. Dans ce cas, on peut estimer que les teintes de la goethite et de l'hématite sont approximativement de 581 et 610 nm, respectivement.

* b) Le taux de substitution en Al joue sur les 3 paramètres.

* c) La structure d'un mélange influe sur ces paramètres. En effet, si on compare les échantillons Bw96 et 5B, on remarque que la longueur d'onde dominante de Bw96 s'approche davantage de la valeur de la goethite alors qu'il en contient moins que 5B

	λ_d (nm)	Pe (%)	Y (%)	% Go
A3B02	593,2	53,38	11,07	36
B1B03	583,2	32,38	33,48	78
R1	588,5	45,98	22,70	54
R2	587,9	43,06	31,86	60
5A	594,6	42,25	10,66	13
5B	586,1	56,64	14,72	83

Tab. T3-6 : Valeurs des paramètres colorimétriques pour différents mélanges de goethite et hématite. A3B02, B1B03, R1 et R2 sont des sols rouges ou beiges, 5A et RB sont des échantillons bauxitiques (voir chapitre suivant).

D'autres auteurs ont étudié les variations de couleur de goethites et hématites. Les principaux résultats sont mentionnés ci-dessous.

* goethite

Kosmas et al. (1986) ont remarqué que la teinte (longueur d'onde dominante) de goethites synthétiques était influencée à la fois par la substitution en aluminium et la taille des cristallites (MCD_{110})¹. La goethite devient plus rouge en cas de substitution croissante alors qu'elle devient plus jaune quand la taille des particules augmentent. Une augmentation de la taille entraîne également une hausse de la luminance des différentes goethites.

* Hématite

Pour l'hématite, seule la taille des cristallites (MCD_{104}) est liée à la teinte (λ_d). Barron et Torrent (1984) n'avaient pas trouvé de relation en utilisant MCD_{110} . En revanche ces 2 auteurs sont d'accord sur le fait qu'une substitution en Al augmente la luminance (Y%). Mais pour la pureté, seuls Kosmas et al. (1986) trouvent une relation linéaire positive entre la substitution Al-Fe et la pureté de la teinte (Pe%).

II-3-2- Applications

Les applications sont de 2 types : la composition minéralogique des sols et l'étude des modifications de certaines caractéristiques physiques.

II-3-2-1- Composition minéralogique

Les travaux portent essentiellement sur les relations existant entre la couleur et la teneur en oxydes de fer : Hurst (1977) établit un indice à partir de la couleur Munsell afin de déterminer visuellement la teneur en fer de saprolites de Géorgie. Cet auteur a convertit la notation de la teinte (hue en anglais, 5R, 10YR) en valeurs numériques; il a alors trouvé que la teneur en fer était inversement corrélée au rapport H^*L/C (H^* , teinte numérique; L, luminance et C, pureté de la teinte; IR1). Torrent et al (1980), sur le même principe, mais en modifiant la détermination de H^* , ont déterminé un nouvel indice de rougeur H^*C/L (IR2). Celui est corrélé linéairement à la teneur en hématite dans la terre fine.

L'étape suivante a consisté à transposer l'indice Munsell dans le système C.I.E. Ainsi, Torrent et al. (1983), puis Barron et Torrent (1986) ont établis un autre indice de rougeur (IR3).

$$IR = \frac{(x - 0,34)^2}{(y - 0,34) \times Y^2}, \text{ x et y sont les coordonnées chromatiques; Y, la luminance}$$

Cependant, cet indice présente l'inconvénient de n'être pas « visuel ». C'est pour cette raison que Madeira (1991) utilise les coordonnées chromatiques de Helmholtz. Il définit alors un nouvel indice de rougeur (IR4).

$$IR = \frac{\lambda_d - 580}{Y^2} \times Pe, \text{ avec : } \lambda_d, \text{ longueur d'onde dominante (nm)}$$

Pe, pureté de la teinte (%)

Y, luminance (%)

On utilisera cet indice pour l'étude de la toposéquence de Yabone

De nombreux auteurs se sont servis de ces différents indices sur des sols divers : Torrent et Cabedo, 1986 (IR2, Espagne); Boero et Schwertmann, 1987 (IR2, terra rossa); Ajmone Marsan et al., 1988 (IR1 modifié, Italie du Nord); Boero et Schwertmann, 1989 (IR3, terra rossa), Diaz et Torrent, 1989 (IR2, Espagne); Singh et Gilkes, 1992 (IR2, sud-ouest de l'Australie)

La matière organique : la présence de matière organique se traduit par un assombrissement de la couleur des sols. Cette propriété a permis à Arrouays et Vion (1993) d'utiliser la luminance Munsell pour situer l'appartenance d'un sol quelconque à une classe de taux de carbone organique. Ce modèle a été appliqué à des sols limoneux pyrénéens et comme il utilise le système Munsell, son

application est entouré de certaines précautions (nécessité de plusieurs observateurs, obligation d'établir de nouvelles calibrations pour chaque type de sol).

Mokma (1993) trouve une corrélation entre les paramètres Munsell numérisés et la teneur en complexes organo-métalliques de sols riches en minéraux amorphes.

II-3-2-2- Autres caractéristiques

D'autres auteurs se sont plutôt penchés sur des caractéristiques physiques des sols. Ainsi, Evans et Franzmeier (1988) ont établi des indices de saturation/aération sur des toposéquences de l'Indiana dont les sols baignent régulièrement dans la nappe. Ces indices sont basés sur la teinte Munsell ou à la fois sur la teinte et la pureté Munsell. Sur d'autres sols, dérivant de matériaux parents rouges, Mokma et Sprecher (1994) utilisent uniquement la pureté pour établir un nouvel indice de saturation. En effet, la teinte dépend, comme on l'a vu pour des matériaux contenant de la goethite et de l'hématite, de la minéralogie des composés du fer. Les variations de la pureté sont à mettre en liaison avec l'oxydation/réduction du fer.

La couleur peut-être également utilisée pour évaluer l'humidité des sols (Bédidi et al., 1992)

II-3-2-3- Application à la télédétection

Les paramètres de couleurs et les indices qui en dérivent peuvent être adaptés à la télédétection. Les différents canaux satellitaires correspondent en effet à des « couleurs » (bleu, vert, rouge, par exemple). C'est ainsi que l'indice de rougeur de Madeira (IR4) s'est avéré pertinent pour l'interprétation d'images spatiales de latosols au Brésil (Madeira, 1991), d'une couverture sableuse d'Égypte (Pouget et al., 1990) ainsi que de sols ferrallitiques et ferrugineux de Basse Casamance (Kaloga, inédit). Cet indice reconstitue bien la disposition toposéquentielle de la teneur en hématite.

La prise en compte de l'influence du sol sur les images de régions semi-arides ou arides, dans lesquelles la végétation est clairsemée permet d'augmenter la précision des indices de végétation (Escadafal et Huete, 1991). Ainsi, la mesure de la biomasse par télédétection s'en trouve améliorée. Si on élargit l'observation au proche infrarouge, on constate alors que même les images d'un couvert forestier continu sont influencées par la réflectance du sol (Riou et Seyler, 1995).

Les paramètres de couleur et les indices associés fournissent donc des données importantes sur les teneurs relatives en oxyhydroxydes de fer, par exemple. Cependant, une limitation majeure peut restreindre la comparaison entre plusieurs études. Il s'agit de la préparation des échantillons pour les études de laboratoire. Comme la couleur et donc les indices de couleur dépendent de la taille des échantillons (Barron et Torrent, 1986), le problème qui se pose est le suivant : quelle granulométrie

choisir ? Ou bien : Combien de temps doit-on broyer pour que les mesures soient reproductibles ? On voit que la question posée mérite réflexion. Quoiqu'il en soit, lorsque l'on compare des études entre elle, jeter un coup d'oeil à la partie « Méthodes » peut sûrement être bénéfique.

La relation granulométrie-réfectance est analysée en annexes.

D'un autre côté, on a vu que l'utilisation de la couleur se fait dans un but précis et sur des types de sols donnés. Un indice développé sur des sols à oxydes de fer (sols rouges ou jaunes) ne s'applique pas automatiquement à d'autres types de sols.

L'utilisation de la couleur pour l'étude de caractéristiques des sols doit donc obéir à une thématique stricte.

REFERENCES

Ajmone Marsan F., Barberis E. and Arduino E., 1988, A soil chronosequence in northwestern Italy : morphological, physical and chemical characteristics, *Geoderma* , 42, pp. 51-64

Arrouays D. et Vion I., 1993, Utilisation de la couleur des sols pour l'évaluation de leur de matière organique, *Science du Sol* , Vol. 31, 1/2, pp.1-16.

Barron V. and Torrent J., 1984, Influence of aluminum substitution on the color of synthetic hematites, *Clays and Clay Mineral* , Vol. 32, N° 2, pp.157-158.

Barron V. et Torrent J., 1986, Use of the Kubelka-Munk theory to study the influence of iron oxides on soil color, *Journal of Sol Science* , 37, pp. 499-510.

Bedidi A., Cervelle B., Madeira J., Pouget M., 1992b, Moisture effects on visible spectral characteristics of lateritic soils, *Sol Science* , Vol.153, N° 2, pp. 129-141.

Boero V. et Schwertmann U., 1987, Occurrence and transformations of iron manganese in a colluvial terra rossa toposequence of northern Italy, *Catena* , Vol. 14, pp. 519-531

Boero V. et Schwertmann U., 1989, Iron oxide mineralogy of terra rossa and its genetic implications, *Geoderma* , 44, pp. 319-327

Cahill J. E., 1979, Derivative spectroscopy : understanding its application, *American Laboratory* , 79-85

Craven P. G., Fairhurst S. A. and Sutcliffe L. H., 1988, A simple approach to derivative spectroscopy, *Spectrochimica Acta* , Vol. 44A, N° 5, pp. 539-545

Diaz and Torrent, 1989, Mineralogy of iron oxides in two soil chronosequences of central Spain, *Catena*, vol. 16, pp. 291-299

Dordet Y., 1990, La colorimétrie, principes et applications, *Eyrolles*, 147 p.

Dunfield L. G. and Read J. F., 1972, Determination of reactions rates by the use of cubic spline interpolation, *J. Chem. Phys.*, 57, pp. 2178-2183

Escadafal R., 1993, Remote sensing of soil color : principles and applications, *Remote sensing reviews* , Vol. 7, pp. 261-279

Escadafal R. et Huete A., 1991, Etude des propriétés spectrales des sols arides appliquée à l'amélioration des indices de végétation obtenus par télédétection, *C.R. Acad. Sci. Paris* , t. 312, Série II, pp.1385-1391.

Evans et Franzmeier, 1988, Color index values to represent wetness and aeration in some Indiana soils, *Geoderma* , 41, pp. 353-368

Fell A. F., 1978, Analysis of pharmaceutical dosage forms by second derivative ultraviolet-visible spectrophotometry, *Proc. Analyt. Div. Chem. Soc.*, pp. 260-267

Holler F., Burns D. H. and Callis J. B., 1989, Direct use of second derivatives in curve-fitting procedures, *Applied Spectroscopy* , Vol. 43, N° 5, pp. 877-882

Huguenin R.L. and Jones J.L., 1986, Intelligent information extraction from reflectance spectra : absorption band positions, *Journal of Geophysical Research* , Vol. 91, n° B9, pp.9585-9598.

Hurst V. J., 1977, Visual estimation of iron in saprolite, *Geological Society of America Bulletin* , vol. 88, pp. 174-176

Kosmas C. S., Curi N., Bryant R. B. and Franzmeier D. P., 1984, Characterization of iron oxide minerals by second-derivative visible spectroscopy, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 48, pp.401-405.

Kosmas C. S., Franzmeier D. P. and Schulze D. G., 1986, relationship among derivative spectroscopy, color, crystallite dimensions, and Al substitution of synthetic goethites and hematite, *Clays and Clay Minerals*, Vol 34, N° 6, pp.625-634.

Madeira J., 1991, Etude quantitative des relations constituants minéralogiques - réflectance diffuse des latosols brésiliens : application à l'utilisation pédologique des données satellitaires TM (région de Brasilia), *Thèse de Doctorat* , Université de Paris VI, 239 p.

Malengreau N., 1994, Approche par spectroscopie optique des statuts du fer et du titane dans les matériaux kaolinitiques. Application au traçage des processus d'altération et d'érosion en régions tropicales humides, Thèse, Paris VI, 230 p. + annexes

Malengreau N., Bedidi A., Muller J. P., Herbillon A., 1995, Spectroscopic control of iron oxides dissolution process in lateritic soils, *European Journal of Soil Science* , accepté

Mokma D. L., 1993, Color and amorphous materials in spodosols from Michigan, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 57, pp.125-138.

Mokma D. L. and Sprecher S. W., 1994b, Water table depths and color patterns in soils developed from red parent materials in Michigan, USA, *Catena* , 22, pp. 287-298.

Munsell A. H., 1988, Munsell- A Color notation. 15th ed. Macbeth, Div. of Kollmorgen, Baltimore, MD.

O'Haver T. C. and Green G. L., 1976, Numerical error analysis of derivative spectrometry for the quantitative analysis of mixtures, *Analytical Chemistry* , Vol. 48, N° 2, pp. 312-318

O'Haver T. C. and Begley T., 1981, Signal-to-noise ratio in higher order derivative spectrometry, *Anal. Chem.* , 53, pp. 1876-1878

Peckett A., 1993, The colours of opaque minerals, *Wiley* , 471 p.

Post D. F., Horvath E. H., Lucas W. M., White S. A., Ehasz M. J. and Batchily A. K., 1994, Relations between soil color and Landsat reflectance on semi-arid rangelands, *Soil Sci. Soc. Am. J.* , 58, pp. 1809-1816

Pouget M., Madeira J., Le Floc'h E. et Kamal S., 1990, Caractéristiques spectrales des surfaces sableuses de la région côtière nord-ouest de l'Égypte : application aux données satellitaires SPOT, Deuxièmes Journées de Télédétection : *Caractérisation et suivi des milieux terrestres en régions arides et tropicales* , pp. 27-38

Riou R. et Seyler F., 1995, Contribution du sol dans la réflectance proche infrarouge de la forêt tropicale sur image SPOT, *C. R. Acad. Sci. Paris* , t. 320, série Iia, pp. 1079-1086

Schwertmann U., 1988, Some properties of soil and synthetic iron oxides, in « *Iron in Soils and Clay Minerals* », NATO ASI Series, Series C, Vol. 217, pp.203-250

Sempere A., Oliver J. and Ramos C., 1993, Simple determination of nitrate in soils by second-derivative spectroscopy, *Journal of Soil Science* , 44, pp. 633-639.

Singh B. and Gilkes R. J., 1992a, Properties and distribution of iron oxides and their association with minor elements in the soils of south-western Australia, *Journal of Soil Science* , 43, pp. 77-98.

Soil Survey Staff, 1975, Soil taxonomy : a basic system of soil classification for making and interpreting soil survey, *USDA-SCS, Agric. Handb. 436*, U. S. Gov. Print. Office, Washington, DC.

Sunshine J.M., Pieters C.M. and Pratt S.F., 1990, Deconvolution of mineral absorption bands : an improved approach, *Journal of Geophysical Research* , Vol. 95, n° B5, pp. 6955-6966.

Talsky G., Mayring L. and Kreuzer H., 1978, High-resolution, higher order UV-VIS derivative spectrophotometry, *Angewandte Chemie* , International Edition in English, Volume 17, Number 11, pp. 785-799

Torrent J., Schwertmann U. and Schulze D. G., 1980, Iron oxide mineralogy of some soils of two river terrace sequences in Spain, *Geoderma*, 23, pp.191-208.

Torrent J., Schwertmann U., Fetcher H. and Alfarez F., 1983, Quantitative relationships between soil color and hematite content, *Soil Science* , 136, pp. 354-358

Torrent J. et Cabedo A., Sources of iron oxides in reddish brown soil profiles from calcarenites in southern Spain, *Geoderma* , 37, pp. 57-66

Tovée M. J., 1995, Les gènes de la vision, *La Recherche* , n°272, pp. 26-33

Whitbeck M. R., 1981, Second derivative infrared spectroscopy, *Applied spectroscopy* , 35, pp. 93-95

TROISIEME PARTIE

RESULTATS

Chapitre 4

Calibration

I- PRECISION DES MESURES

Le bruit est une variation, généralement à plus haute fréquence, d'un signal autour d'une valeur centrale. Il est provoqué par des paramètres affectant l'échantillon (diffusion, hétérogénéité, par exemple), l'optique (fluctuations de la source lumineuse) et l'électronique du spectrophotomètre (photomultiplicateur et amplificateur). Le bruit provoque donc une dégradation du signal et comme il s'agit d'un phénomène aléatoire, il peut empêcher une étude précise. De plus, il peut être délicat de comparer des spectres de réflectance diffuse de plusieurs échantillons si on n'a pas une idée précise des fluctuations dues au bruit. Ce paragraphe a donc pour objectif d'évaluer la précision des valeurs de réflectance diffuse ainsi que des paramètres colorimétriques et de dérivée seconde.

I-1- Variations des valeurs de réflectance

I-1-1- Précision instrumentale

Lors de l'acquisition d'une mesure, la précision sur la longueur d'onde dans les domaines de l'ultra-violet et du visible est de $\pm 0,1$ nm. L'évaluation du degré de précision des valeurs de réflectance indiquées par le spectrophotomètre est plus délicate à déterminer. En effet, pour chaque mesure, il faut tenir compte de ce que l'on appelle le bruit de fond, c'est-à-dire d'un paramètre que l'on sait pas décrire. Selon la température, le degré d'humidité, par exemple, les détecteur ne réagissent pas de façon uniforme dans le temps, d'où des mesures plus ou moins précises. Les préoccupations de ce genre constituent un champ d'étude dans lequel intervient en masse les calculs statistiques, c'est le domaine de la modélisation des erreurs de mesure. On n'entrera pas dans ces considérations mais on peut cependant estimer grossièrement la précision des résultats. Dans ce but, on a mesuré les valeurs de réflectance des 2 matériaux dont la surface est homogène et stable à l'échelle de la durée des mesures. On a sélectionné un composé jaune vif et un autre de couleur bleue (dans les 2 cas, il s'agit de cartons épais). De cette sorte, la gamme des valeurs de réflectance est étendue (entre 20 et 100 %). La figure 4-1 montre pour chaque matériau test les valeurs extrêmes des valeurs de la réflectance entre 400 et 800 nm.

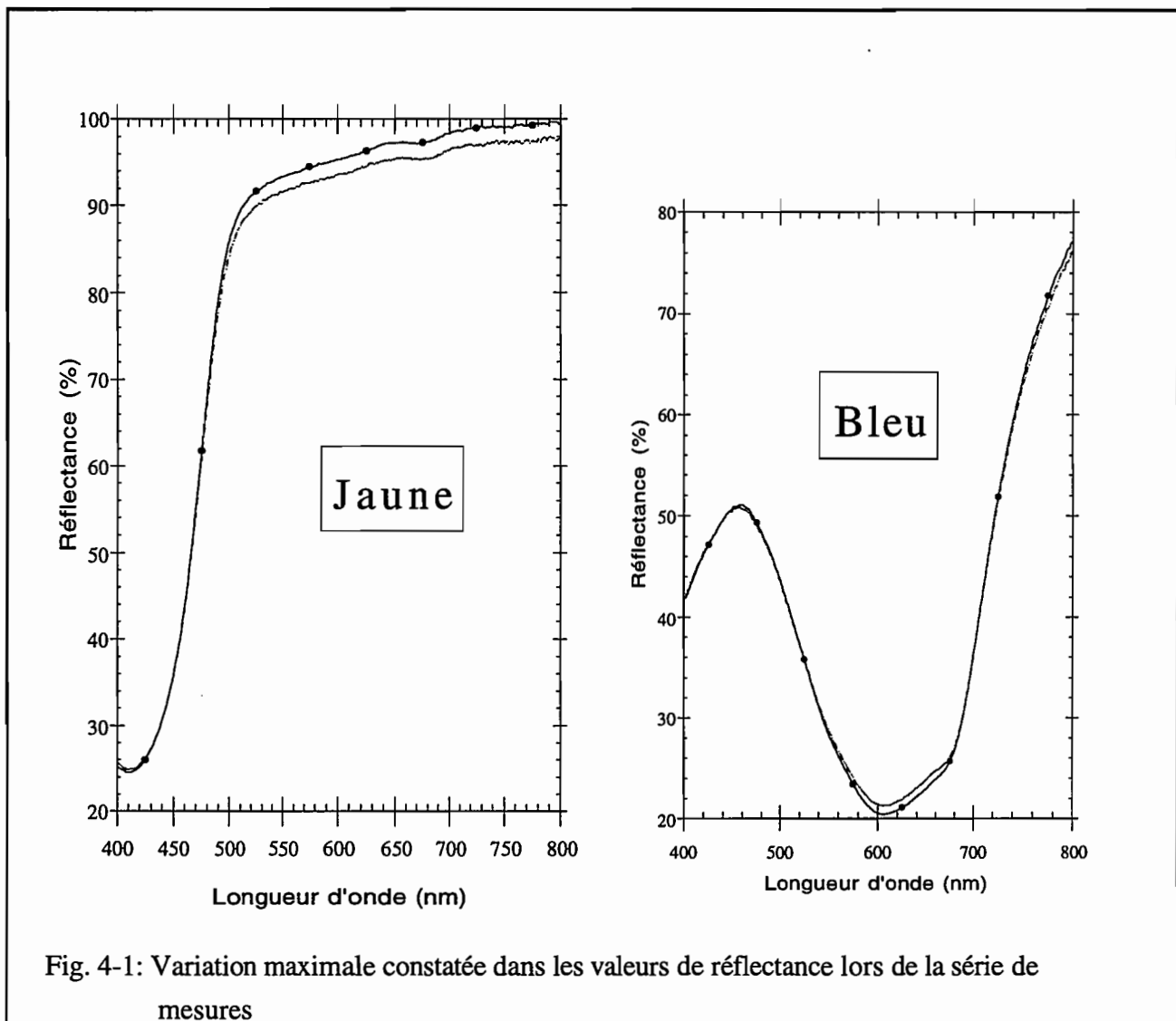


Fig. 4-1: Variation maximale constatée dans les valeurs de réflectance lors de la série de mesures

On constate que selon les longueurs d'onde, les variations des valeurs de réflectance peuvent être significatives. L'objectif est d'estimer la précision des mesures des sols étudiés. Le choix des longueurs d'onde a donc tenu compte des bandes d'absorption des oxydes de fer. Aussi, a-t-on sélectionné les longueurs d'onde pour lesquelles elles se produisent, à savoir 650, 530, 480, 445, 435 et 405 nm (Sherman et Waite, 1985). Pour les 2 matériaux, les valeurs de réflectance ne suivent pas la même évolution. La figure 4-2 retrace le comportement de celles-ci pour 2 longueurs d'onde (650 et 480 nm pour le matériau bleu, 650 et 445 pour le matériau jaune) pendant les 3 mois de mesures.

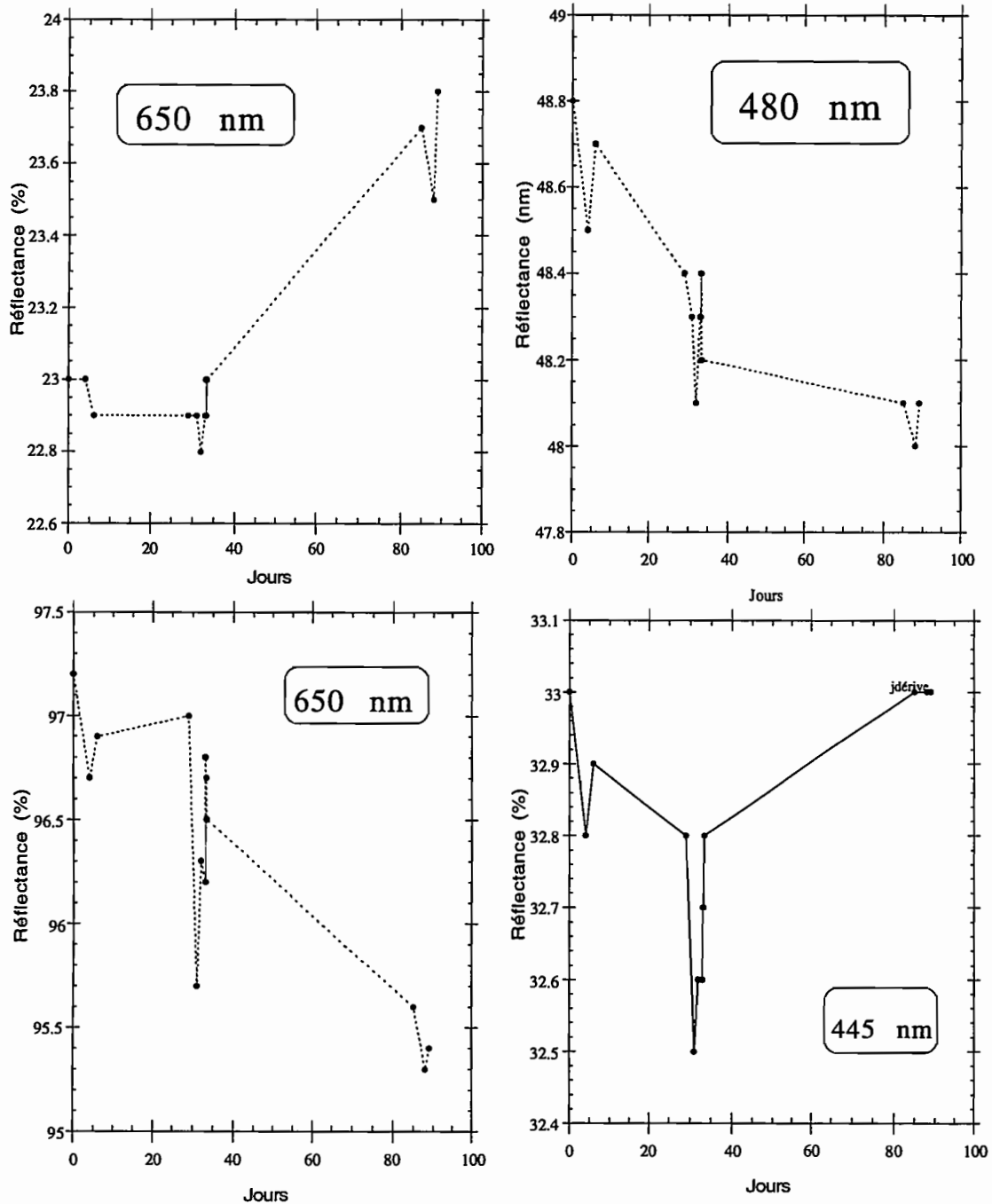


Fig. 4-2 : Evolution de la réflectance des matériaux jaune (les 2 graphes du bas) et bleu (les 2 graphes du haut) pour 2 longueurs d'onde.

Si on prend, par exemple, la longueur d'onde de 650 nm, on constate que les variations ne sont pas identiques selon que les valeurs de réflectance sont fortes ($> 90\%$) ou plus faibles ($< 25\%$). Pour cerner de plus près ces fluctuations, on a calculé l'écart-type moyen relatif des valeurs de réflectance pour les longueurs d'onde citées plus haut. Les résultats sont regroupés dans les tableaux T4-1 (matériau jaune) et T4-2 (matériau bleu).

JAUNE	650	530	480	445	435	405
\bar{X} (% R)	96,3	91,3	67,6	32,8	28,6	24,7
σ_n (% R)	0,6	0,6	0,3	0,2	0,2	0,2
$\frac{\sigma_n}{\bar{X}}$ (%)	0,6	0,7	0,5	0,5	0,6	0,9

Tab. T4-1a : moyenne (\bar{X}), écart-type (σ_n) et écart-type relatif ($\frac{\sigma_n}{\bar{X}}$) des 14 valeurs de réflectance (n) pour diverses longueurs d'onde;

JAUNE	650	530	480	445	435	405
\bar{X} (% R)	96,5	91,4	67,6	32,7	28,5	24,6
σ_n (% R)	0,2	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1
$\frac{\sigma_n}{\bar{X}}$ (%)	0,3	0,2	0,2	0,2	0,2	0,3

Tab. T4-1b : Mêmes paramètres, mais pour 5 mesures prises dans la même journée.

RAPPEL :

$\bar{x} = \frac{\sum x_i}{n}$ est appelé moyenne arithmétique, (n est le nombre de mesures)

$\sigma = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n}}$ représente l'écart-type (ou, pour employer le terme mathématique adéquat, l'écart quadratique moyen)

$\frac{\sigma}{\bar{x}}$ est l'écart-type relatif

Pour le matériau jaune (tab. T4-1), on obtient les résultats suivants : les fluctuations (écarts-types relatifs) sont inférieures à 1 %. Elles peuvent être inférieures à 0,5 % lorsque les spectres sont enregistrés à l'intérieur d'une courte période.

On obtient des résultats analogues pour le matériau bleu (tab. T4-2). Cependant, on constate que pour des valeurs de réflectance faibles, les écarts sont plus importants, puisqu'ils atteignent presque 1,5 %. Mais là-aussi, enregistrer des spectres de façon rapprochée, augmente considérablement la précision.

BLEU	650	530	480	445	435	405
\bar{X} (% R)	23,1	34,3	48,3	50,4	49,0	42,8
σ_n (% R)	0,3	0,1	0,2	0,2	0,2	0,2
$\frac{\sigma_n}{\bar{X}}$ (%)	1,4	0,3	0,5	0,4	0,4	0,4

Tab. T4-2a : moyenne (\bar{X}), écart-type (σ_n) et écart-type relatif ($\frac{\sigma_n}{\bar{X}}$) des 14 valeurs de réflectance (n) pour diverses longueurs d'onde;

BLEU	650	530	480	445	435	405
\bar{X} (% R)	22,9	34,3	48,3	50,3	48,9	42,7
σ_n (% R)	0,05	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
$\frac{\sigma_n}{\bar{X}}$ (%)	0,2	0,3	0,1	0,2	0,2	0,3

Tab. T4-2b : Mêmes paramètres, mais pour 5 mesures prises dans la même journée.

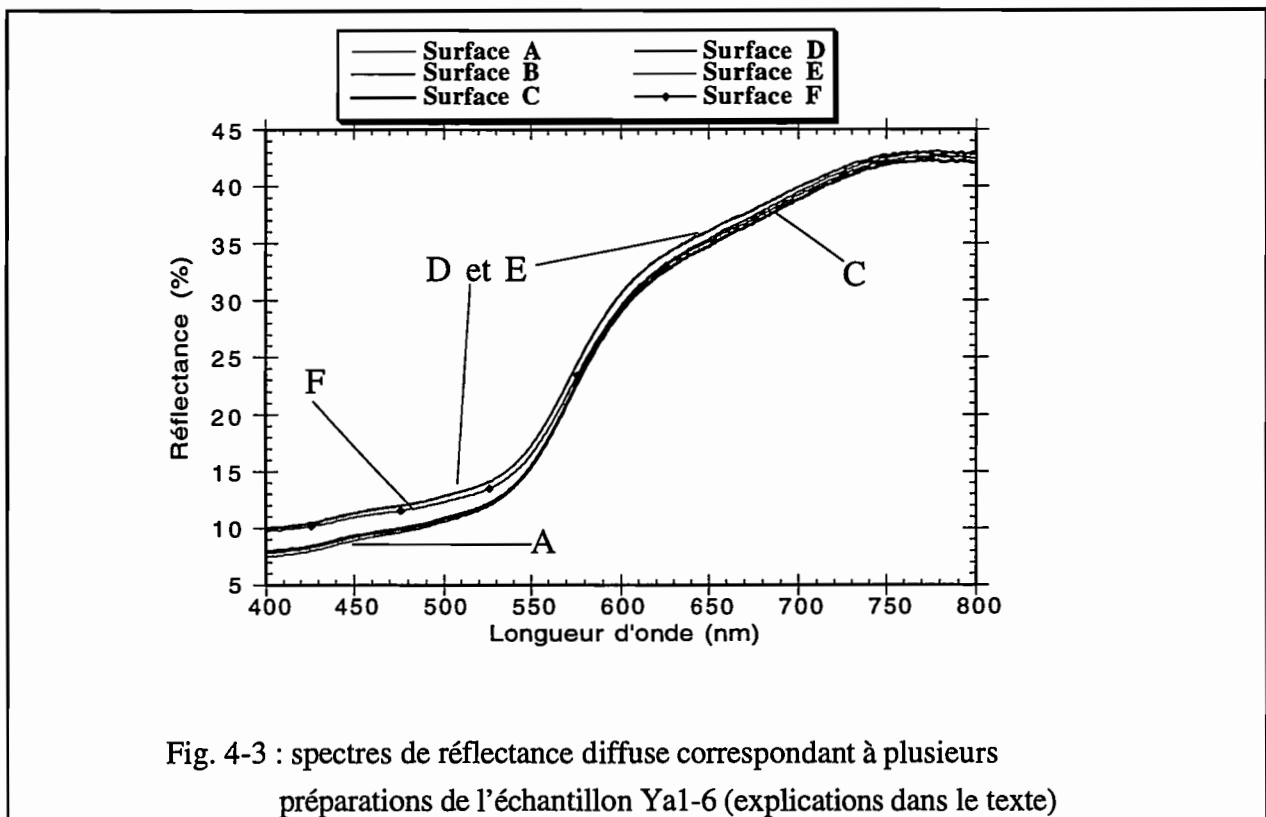
Ainsi, on peut tirer 2 enseignements de cette étude :

* Si on veut comparer des échantillons de façon précise, il est préférable d'enregistrer leurs spectres dans un intervalle de temps réduit,

* Si ce n'est pas possible, il faudra considérer des différences comme significatives uniquement si elles dépassent 1,5 %.

I-1-2- Importance de l'état de surface

On a établi le degré de précision d'un point de vue instrumental. Dans ce paragraphe, on détermine les fluctuations des valeurs de la réflectance pour un même matériau et une même granulométrie ($< 100 \mu\text{m}$). Pour cela, on a mesuré plusieurs fois la réflectance de l'horizon Ya1-6 (sol rouge ferrallitique) avec des variantes dans la préparation de l'échantillon. Ce procédé permet d'appréhender l'importance de l'état de la surface sur les valeurs de réflectance. Les spectres correspondant sont sur la figure 4-3.



Les surfaces A, B, C, D, E et F correspondent à différentes préparations de l'échantillon. Pour A, B et F, la poudre de sol n'est pas tassée et en F, la surface est homogène. Pour les préparations C, D et E, la poudre de sol a été tassée, davantage pour D et E que pour C. On constate que l'état de la surface (degré du tassement, importance de la rugosité) influe sur les valeurs de réflectance, mais différemment selon la longueur d'onde. Le tableau T4-3 présente les paramètres statistiques associés aux valeurs de réflectance des longueurs d'onde de référence.

	650	530	480	445	435	405
\bar{X} (% R)	35,4	13,3	10,9	10	9,6	8,9
σ_n (% R)	0,5	0,9	1	1	1,1	1,1
$\frac{\sigma_n}{\bar{X}}$ (%)	1,4	6,8	9	10	11,1	12,3

Tab.T4-3 : moyennes, écarts-type et écarts-type relatifs des valeurs de réflectance de l'horizon 1-6 avec des préparations différentes.

Avec les écart-types relatifs, on vérifie qu'une variation dans la préparation des échantillons, et donc des états de surface modifie notablement les valeurs de réflectance dans la zone de forte absorption des oxydes de fer (600-400 nm). Ailleurs, les valeurs de réflectance sont beaucoup plus stables. Il faut donc utiliser un protocole qui puisse être reproduit aisément. De cette sorte, on peut estimer que les variations des valeurs de réflectance entre plusieurs échantillons sont uniquement dues à des différences de composition. La méthode F (surface homogène sans tassement) s'approche le plus de ce critère et pour cette raison les échantillons seront préparés de cette façon.

I-1-3- Variations pour une préparation identique

On a estimé l'erreur de mesure due à l'appareil, celle due à des états de surface différents. Il reste à vérifier que pour plusieurs mesures, les fluctuations des valeurs de réflectance d'une même préparation se rapprochent de celles constatées pour les matériaux de référence (cartons jaune et bleu). Pour cela, on a mesuré les valeurs de réflectance de l'échantillon Ya1-6, préparé selon la méthode F, à 10 reprises. Les résultats figurent dans le tableaux T4-4. Les écarts-types relatifs sont inférieurs à 1 % pour toutes les longueurs d'ondes. Pour les plus hautes valeurs de réflectance (33 % à 650 nm), il est de 0,1 %. Pour des valeurs comparables de réflectance des matériaux de référence, on a obtenu 0,2/0,3 %. Comme les 2 séries de mesures se sont écoulées sur une journée mais à des époques différentes, on en déduit que l'appareil était plus stable pendant l'acquisition des données de Ya1-6. Pour les autres longueurs d'ondes, l'erreur relative est inférieure à 1 %.

n = 10	650	530	480	445	435	405
\bar{X} (% R)	32,9	11,1	8,9	8,0	7,7	7,0
σ_n (% R)	0,04	0	0	0,05	0	0,05
$\frac{\sigma_n}{\bar{X}}$ (%)	0,1	0	0	0,5	0	0,7

Tab.T4-4 : moyennes, écarts-type et écarts-type relatifs des valeurs de réflectance de l'horizon 1-6. Les 10 mesures ont été effectuées sur la même préparation et sur 1 jour.

Il est donc possible d'atteindre la limite inférieure de précision (conditionnée par les caractéristiques du spectrophotomètre) et donc de comparer de manière fiable plusieurs échantillons. En outre, l'expérience montre que des artefacts peuvent se produire aléatoirement, sans qu'une cause interne (changement de filtre, par exemple) ne soit automatiquement en jeu. Il est donc indispensable de passer plusieurs fois la même préparation pour détecter ces éventuels parasites. On peut alors cumuler les différents spectres et en tirer un spectre moyen. Cette technique a pour avantage d'augmenter le rapport signal/bruit. Ainsi, sur un spectre moyen de 10 mesures, ce rapport est multiplié par $\sqrt{10}$.

I-1-4- Conclusion

L'état de la surface joue un rôle non négligeable sur les valeurs de réflectance. On a donc choisi une méthode de préparation des échantillons qui permette de reproduire une surface identique d'une mesure à une autre. De plus, pour une même surface et pour une longueur d'onde donnée, les valeurs de réflectance fournies par l'appareil fluctuent dans le temps. Il est donc préférable de regrouper les mesures dans un laps de temps le plus court possible si on veut comparer les spectres de plusieurs échantillons. Enfin, quand on détermine le spectre moyen de 10 mesures, on augmente encore la précision sur les valeurs de réflectance.

On peut donc à présent préciser le protocole expérimental exposé au début du chapitre 3. On prend la fraction de la terre fine inférieure à 100 μm (pour ce choix, voir en annexes). On remplit la coupelle de telle sorte que la surface soit homogène (pas d'irrégularités) et non tassée. On mesure le spectre de chaque échantillon ainsi préparé 10 fois dans la même journée (2 jours maximum) et on calcule le spectre moyen.

I-2- Précision des paramètres colorimétriques

On a déterminé les paramètres colorimétriques ainsi que l'indice de rougeur de Madeira (1991) à partir des 10 spectres de réflectance de Ya1-6 (sol rouge ferrallitique). Les paramètres statistiques résultant sont sur le tableau T4-5.

	λ_d (nm)	Y (%)	Pe (%)	IR
Moyenne	590,4	17,48	44,96	1,53
Ecart-type	0,05	0,03	0,05	0,01

Tab. T4-5 : Moyenne et écart-type des paramètres colorimétriques de 10 mesures (Ya1-6)

Afin de compléter ces données, on a procédé de même sur un sol beige ferrugineux (Ya8-6). Les résultats sont dans le tableau T4-6.

	λ_d (nm)	Y (%)	Pe (%)	IR
Moyenne	582,4	35,53	29,01	0,06
Ecart-type	0,04	0,1	0,15	0,005

Tab. T4-6 : Moyenne et écart-type des paramètres colorimétriques de l'horizon Ya8-6

Pour les 2 sols, les variations sont négligeables, la précision des calculs des paramètres de couleurs est excellente. Autrement dit, les coordonnées chromatiques sont de bonnes signatures spectrales.

Ces résultats sont importants car Madeira (1991) a montré que d'une part, la longueur d'onde dominante est corrélée linéairement au rapport hématite/goethite et d'autre part l'indice de rougeur IR est également corrélé linéairement à la teneur en hématite.

Dans la suite de l'étude, on pourra donc les utiliser pour comparer précisément les différents sols de la toposéquence de Yabone.

I-3- Précision des paramètres de dérivée seconde

On a vu dans le paragraphe de présentation de la spectroscopie en dérivée seconde que si cette méthode permettait d'améliorer le contraste spectral, en revanche elle diminuait le rapport signal/bruit. On va donc essayer d'estimer la précision sur la mesure des paramètres de dérivée seconde. La figure 4-4 expose la courbe de dérivée seconde de Ya1-6. On rappelle que dans ce paragraphe, on ne discute

pas de la relation éventuelle entre ces paramètres et des paramètres telles que la teneur en oxydes ou la cristallinité. Ce sera l'objet du paragraphe suivant.

Les courbes de dérivée seconde des échantillons étudiés présentent 3 bandes d'absorption décrites par les paramètres suivants :

* Les positions en nm de leur minimum : Min1, Min2, Min3

* Les positions en nm de leur maximum : Max1, Max2, Max3

* Leur amplitude A1, A2, A3, définie en ordonnée respectivement par :

$$\text{Max1} - \text{Min1} = A1,$$

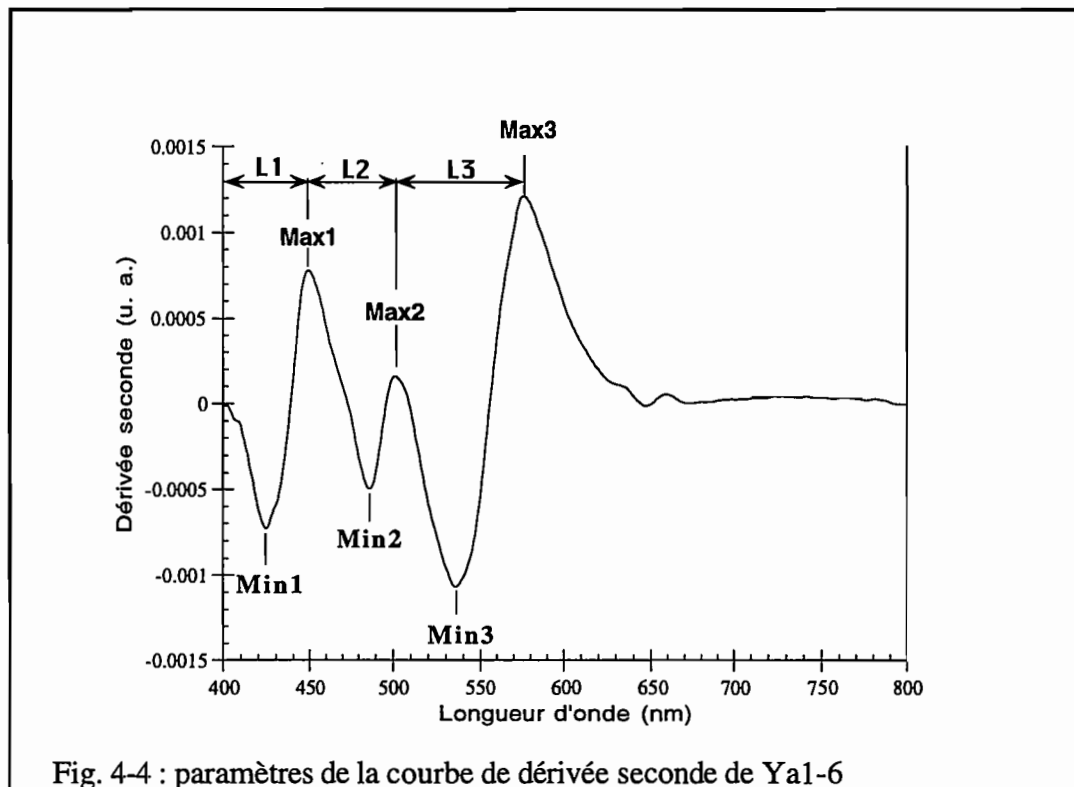
$$\text{Max2} - \text{Min2} = A2,$$

$$\text{Max3} - \text{Min3} = A3,$$

* Leur largeur, définie en abscisse et donc en nm par : $\text{Max1} - 403 = L1$,

$$\text{Max2} - \text{Max1} = L2,$$

$$\text{Max3} - \text{Max2} = L3$$



Pour estimer le degré de précision sur les valeurs des différents paramètres, on a adopté la même démarche que précédemment : on a dérivé, après lissage, 10 spectres de la même préparation; les mesures étant effectuées sur une courte période (2 jours maximum). Le tableau T4-7 fournit les principales données statistiques pour les paramètres d'amplitude de Ya1-9 (sol rouge ferrallitique). Dans celui-ci, on a mis $A1/A1+A3$ car ce rapport a une signification précise (voir paragraphe suivant)

	A1	A2	A3	A1 / A1 +A3
Minimum	0,0010939	0,0002904	0,0021817	0,334
Maximum	0,0018015	0,0007615	0,0023123	0,438
Moyenne	0,0014543	0,0005236	0,0022326	0,392
Ecart-type (Et)	0,0002218	0,0001323	0,0000444	0,035
Et/moyenne (%)	15	25	2	9

Tab. T4-7 : paramètres statistiques liés aux amplitudes

Pour ce sol, A3 est un paramètre précis, alors A1 et A2 fluctuent nettement. De ce fait, le rapport A1 / A1 + A3 est précis à 9 %.

Le tableau T4-8 concerne les données sur les positions des minima des bandes ainsi que leur largeur.

	Min1 (nm)	Min2 (nm)	Min3 (nm)	L1 (nm)	L2 (nm)	L3 (nm)
Minimum	421	486	533	45	49	71
Maximum	429	488	537	51	58	77
Moyenne	425	487	535	48	52	75
Ecart-type	2,4	0,8	1,4	2,2	2,7	1,9

Tab. T4-8 : paramètres statistiques liés aux minima et aux largeurs des 3 bandes

Min1 a une position moins bien déterminée que Min2 et Min3, alors que la largeur des 3 bandes constitue un paramètre assez fiable.

En procédant de même avec Ya8-6 (sol beige ferrugineux), on obtient les résultats suivants (tableau T4-9 et T4-10) :

	A1	A2	A3	A1 / A1 +A3
Minimum	0,0008843	0,0003859	0,0001503	0,844
Maximum	0,0009601	0,0004216	0,0001721	0,865
Moyenne	0,0009273	0,0004023	0,0001592	0,853
Ecart-type (Ec)	0,0000257	0,0000099	0,0000066	0,006
Ec/moyenne (%)	3	2	4	0,7

Tab. T4-9 : paramètres statistiques des amplitudes

	Min1	Min2	Min3	L1	L2	L3
Minimum	416	476	523	41	59	57
Maximum	423	481	532	43	67	72
Moyenne	420	479	528	42	62	67
Ecart-type	1,8	2	3	0,5	2,5	3,1

Tab. T4-10 : paramètres statistiques des minima et des largeurs de bandes

Pour le sol beige, la précision sur les amplitudes A1, A2 et A3 ne fluctue pas beaucoup, d'où une excellente fiabilité du rapport $A1/A1+A3$.

I-4- Conclusion

* Les positions des minima des différentes bandes sont précises à 3 nm près, les largeurs à 4 nm,

* En ce qui concerne les amplitudes, la situation est plus contrastée et semble dépendre de l'échantillon. En effet, la précision oscille entre 3 et 15 % pour A1, 2 et 25 % pour A2. Seule A3 semble être plus stable (2-4%). Cela a pour conséquence que lorsque A3 est supérieure à A1, le rapport $A1/A1+A3$ est précis à 10%. Pour des faibles valeurs de A3, le rapport se rapproche de la forme $A1/A1+\delta$ et du coup, sa précision augmente nettement (erreur < 1%).

On rappelle que les courbes de dérivée seconde sont obtenues après lissage de la courbe de rémission. Si pour chaque courbe brute, le bruit n'a pas la même forme, il semble normal qu'un lissage avec le même paramètre de spline n'aboutisse pas à une parfaite superposition des courbes de dérivée seconde. Cependant, le paramètre de lissage est plus faible dans le cas d'une courbe de rémission moyenne de 10 spectres (par exemple, pour Ya1-9, le paramètre de lissage a pour valeur 0,000015 dans le cas d'une moyenne de spectres contre 0,00007 dans le cas d'un unique spectre). On peut donc estimer que dans le cas d'un spectre moyen, le lissage respecte davantage les amplitudes de bandes et donc que le rapport $A1/A1+A3$ soit plus précis. Quoiqu'il en soit, en attendant de nouvelles techniques d'amélioration du rapport signal/bruit, il est préférable de n'accorder d'importance qu'aux variations du rapport $A1/A1+A3$ supérieures à 5% (erreur maximale constatée).

II- CALIBRATION DES PARAMETRES DE DERIVEE SECONDE

On a vu dans le chapitre 3B « Extraction de nouveaux paramètres de réflectance » que la spectrométrie en dérivée seconde améliorerait le contraste spectral en discriminant des bandes d'absorption rapprochées. Dans ce paragraphe, on va tenter d'attribuer une signification précise aux paramètres de dérivée seconde. Dans un premier temps, on en fera l'inventaire en même temps qu'une rapide revue bibliographique de leurs applications. Cela permettra ainsi de faire le point sur les connaissances actuelles. Dans un second temps, on cherchera à affiner ces connaissances. Pour cela, il est nécessaire de faire intervenir d'autres méthodes afin de contrôler les résultats. La spectroscopie Mössbauer est alors apparue comme étant une méthode adéquate. On a donc décrit brièvement son principe, puis explicité son utilité au travers d'un exemple. On a alors disposé d'une base solide pour progresser dans l'analyse des courbes de dérivée seconde.

II-1- Connaissances actuelles

La figure 4-5 rappelle la définition des paramètres de dérivée seconde.

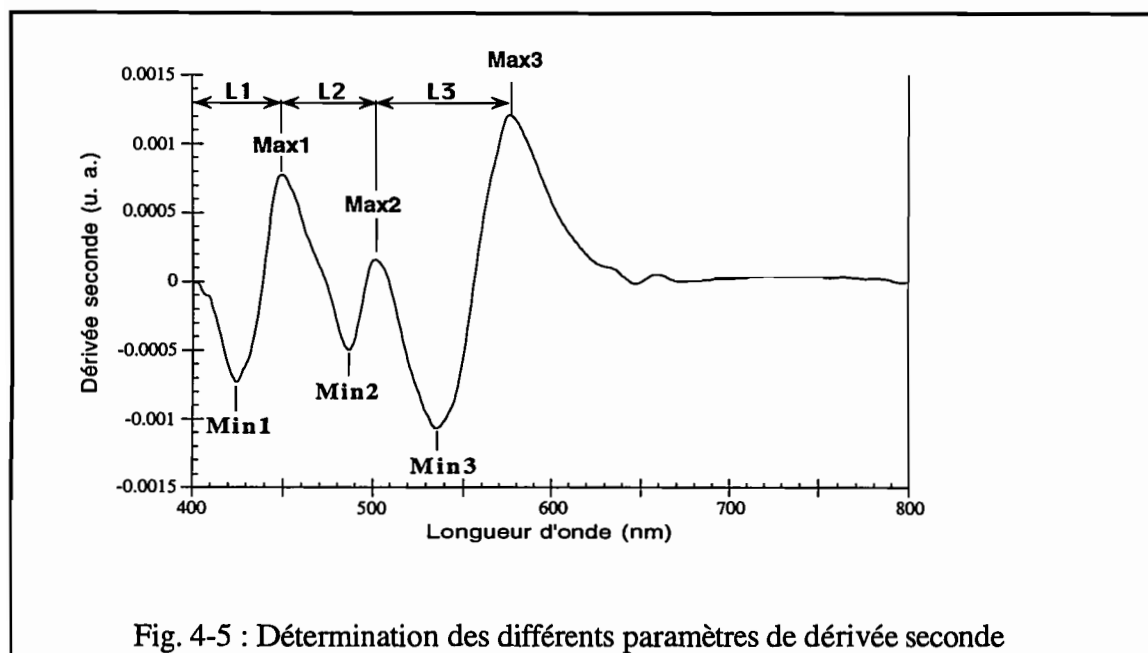


Fig. 4-5 : Détermination des différents paramètres de dérivée seconde

II-1-1- Minimum

Les spectres de dérivées seconde sur des matériaux contenant des oxydes de fer ont été peu étudiés jusqu'à présent. Les principaux résultats sont le fruit des travaux de Kosmas et al. (1984, 1986), Delineau (1994) et Malengreau et al. (1994b). Ces auteurs ont montré que le minimum des bandes

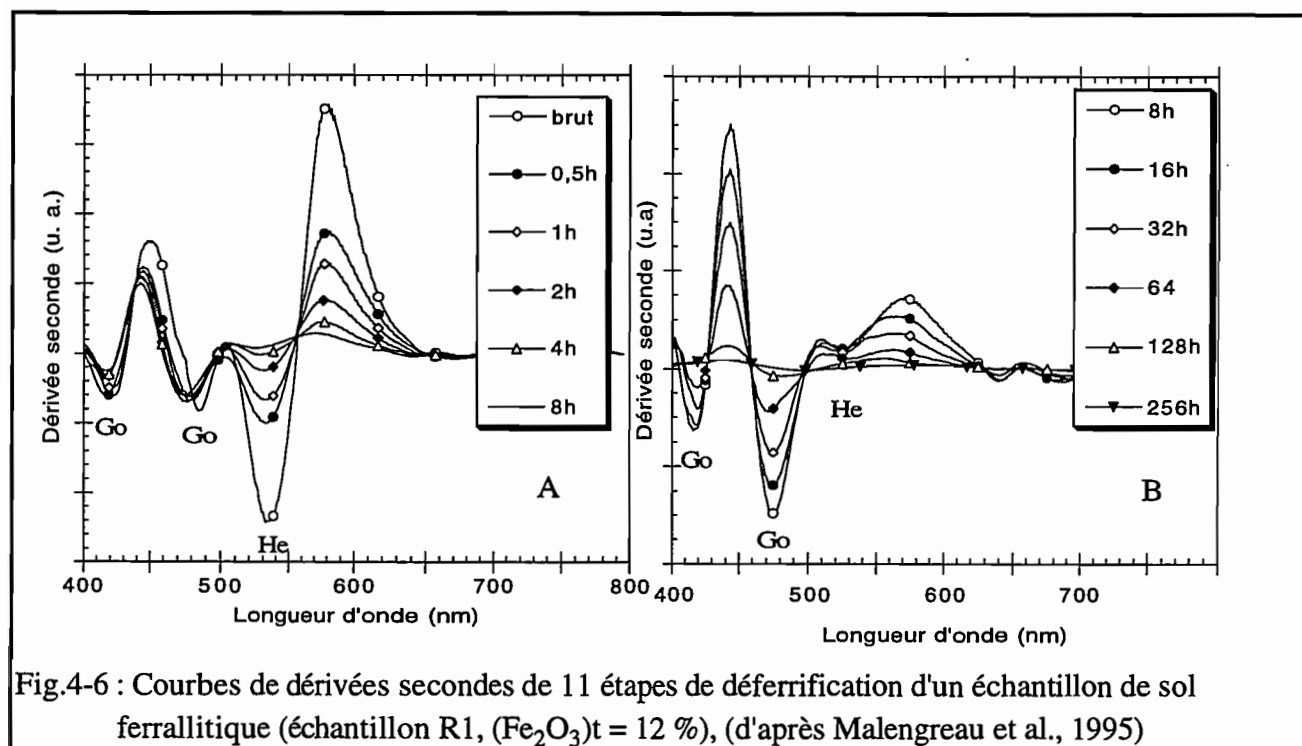
d'absorption était caractéristique de la phase ferrifère (goethite, hématite, par exemple). Ainsi, les bandes situées vers 420 (Min1) et 480 nm (Min2) sont provoquées par la goethite et celle située aux alentours de 540 (Min3) par l'hématite.

Kosmas et al. (1986) et Malengreau (1994a) ont montré également sur des échantillons synthétiques qu'en cas de substitution en aluminium, les bandes de l'hématite (Min3) et de la goethite (Min2) se déplaçaient vers les petites longueurs d'onde (relations linéaires; la corrélation est meilleure pour la goethite). La position de Min1 semble insensible au taux de substitution Al-Fe (Kosmas et al, 1984).

II-1-2- Amplitude

Une fois connues les positions des bandes de la goethite et de l'hématite, on peut étudier les relations existant entre amplitude d'une bande d'une phase donnée et sa teneur. Kosmas et al (1984) ont trouvé que l'amplitude (méthode pic-à-pic) de la bande à 420 nm (A1, goethite) augmentait avec la teneur en goethite d'un mélange de goethite et hématite synthétiques. L'amplitude de la bande à 485 nm (A2) semble aussi augmenter avec le taux de substitution Al-Fe (Kosmas et al., 1986).

L'étude de Malengreau et al. (1995) montre que les amplitudes des bandes sont liées aux teneurs en goethite et hématite. Les spectres de dérivées seconde ont en effet permis de suivre la dissolution chimique (traitement CBD) de la goethite et de l'hématite de sols ferrallitiques du Cameroun et de Colombie. Sur la figure 7-6, on voit effectivement qu'au fur et à mesure de la dissolution d'une phase, l'amplitude de sa bande caractéristique diminue. Ainsi, A3, l'amplitude de la bande à 535 nm est corrélée positivement avec la teneur en hématite. Dans cette étude, A2 semble plus sensible que A1 pour suivre la variation de la teneur en goethite au cours du processus de déferrification.



Dans cette étude, les amplitudes A2 et A3 permettent donc de suivre l'évolution de la teneur en oxydes de fer.

II-2 Essai de quantification

La signification et la quantification des paramètres de dérivées seconde se sont appuyées sur les résultats obtenus par spectroscopie Mössbauer. Un rappel du principe ainsi que les données issues de la simulation des spectres expérimentaux sont fournis en « Annexe 2 ».

II-2-1- Matériaux

Pour cette étude, on a pris 8 matériaux d'origines variées. Il s'agit de 3 sols ferrallitiques (R1, Cameroun; Ya1-6, Casamance et A3Bo2, Brésil), 2 sols ferrugineux (Ya8-6, Casamance et B1Bo3, Brésil), un sol argileux rouge (R2, Colombie) et enfin 2 échantillons venant d'une bauxite (6133-5A et 6133-5B, Côte d'Ivoire).

Ya1-6 et Ya8-6 appartiennent à la toposéquence de Yabone (description aux chapitres 2 et 5), A3Bo2 et B1Bo3 ont été décrit par Madeira (1991). Ils sont situés dans la région de Brasilia et sont issus d'argilites,

R1 l'a été par Muller (1987), Boudeulle et Muller (1988). La roche mère est un gneiss.

R2 par Faivre et al. (1983)

6133-5A et 6133-5B par Morin (1994). Il s'agit de nodules ferrugineux appartenant à un niveau de cuirasse ferrugineuse massive (20-50 cm d'épaisseur).

On présente quelques analyses minéralogiques montrant la diversité des teneurs en fer.

Pour les échantillons de bauxite, les teneurs pondérales (%), obtenues par affinement Rietveld multiphase (Rietveld, 1969; Young et al., 1977; Wiles et Young, 1981) sont les suivantes

	Goethite	Hématite	Quartz	Kaolinite	Rutile	Anatase
6311 5A	4,7	78,3	1,0	15,3	0,2	0,6
6133 5B	71,5	6,3	1,4	19,6	0,6	0,6

Tab. T4-13 : Composition minéralogique des échantillons bauxitiques

Pour les échantillons brésiliens, les analyses donnent :

	Fe ₂ O ₃ total	quartz	kaolinite	gibbsite
A3Bo2	13,1	10	36,41	39,46
B1Bo3	2,4	12	29,81	52,18

Tab. T4-14 : Composition minéralogique des échantillons brésiliens

Enfin, pour les échantillons de Casamance, on a :

	Fe ₂ O ₃ total	quartz	kaolinite
Ya1-6	1,65	78,15	18,87
Ya8-6	1,25	75,8	22,09

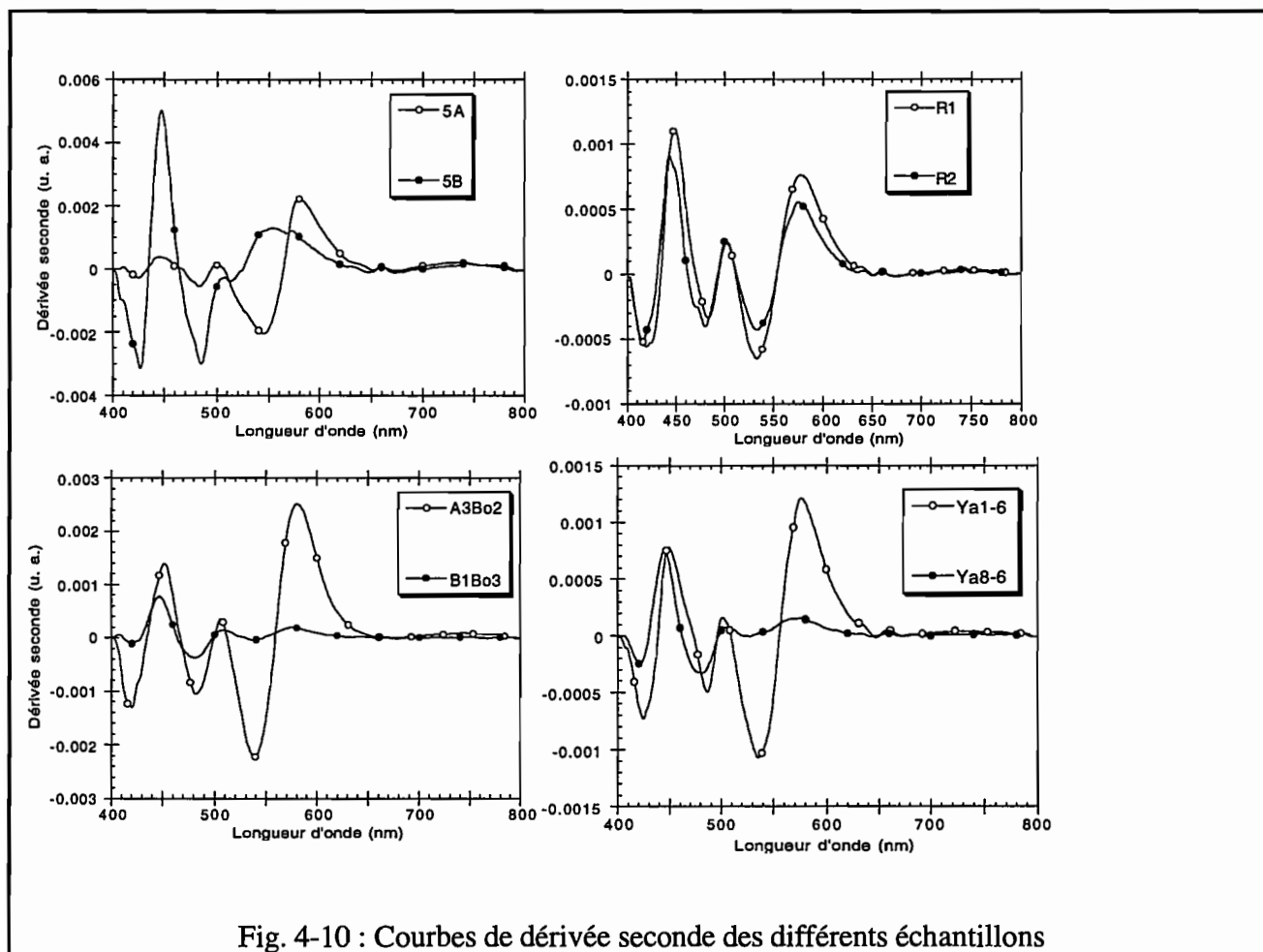
Tab. T-4-15 : Composition minéralogique des échantillons de Casamance

Les échantillons présentent donc des teneurs variées en oxydes de fer, ce qui va permettre une comparaison fiable.

II-2-2- Résultats

La figure 4-10 présente les courbes par 2 : 5A avec 5B, R1 avec R2, A3Bo2 et B1Bo3, Ya1-6 avec Ya8-6. Cette disposition permet en effet une meilleure comparaison.

Pour chaque paire de sols, on remarque que les amplitudes « pic-à-pic » des bandes de la goéthite (A1) et de l'hématite (A3) sont différentes, ce qui suggère des teneurs variées en ces 2 oxydes. En comparant qualitativement les amplitudes relatives des échantillons 5A et 5B avec leurs compositions minéralogiques (tableau T4-13), on constate que les hiérarchies sont respectées.



II-2-2-1- Comparaison entre le rapport A1/A1+A3 et le rapport Go/Go+He

Le paramètre d'amplitude le plus utilisé est déterminé par la méthode « pic-à-pic » (Fell, 1978; Kosmas et al., 1984 et 1986). Toutefois, pour être sûr d'employer le paramètre d'amplitude le plus fiable, on a procédé à une comparaison entre les 3 méthodes de détermination de l'amplitude d'une bande. Comme les données Mössbauer fournissent des valeurs précises du rapport goéthite/hématite (voir annexe 2), on a choisi le paramètre d'amplitude à partir du rapport A1/A1+A3.

On rappelle que les différentes amplitudes sont déterminées de la façon suivante (fig.: 4-11)

* Méthode de la tangente : l'amplitude est prise en ordonnée entre Min1 ou Min3 et la droite reliant 2 maxima successifs,

* Méthode « pic-à-pic » : l'amplitude est égale en ordonnée à la différence entre un minimum et le maximum suivant (Max1-Min1, Max3-Min3),

* Méthode « zéro-à-pic » : l'amplitude est égale en ordonnée à Min1 ou Min3.

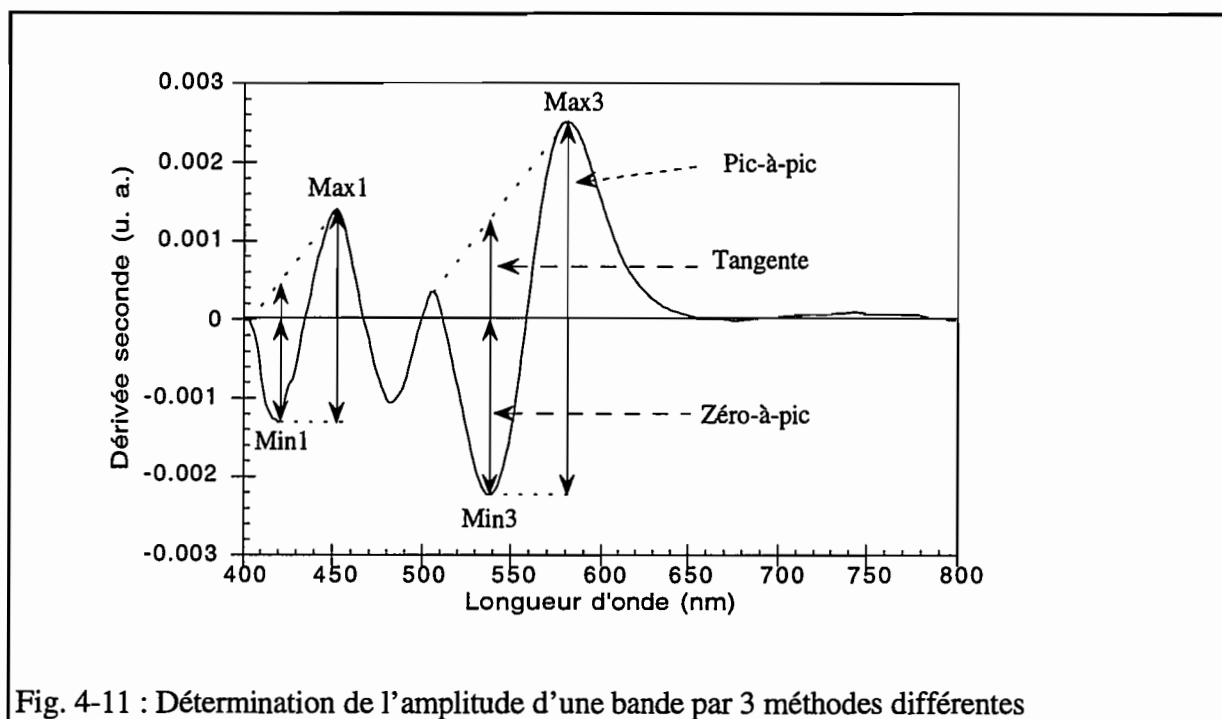


Fig. 4-11 : Détermination de l'amplitude d'une bande par 3 méthodes différentes

Le choix du paramètre d'amplitude a donc été fait sur les échantillons analysés au Mössbauer. Il s'agit de Ya1-6, Ya8-6, 5A, 5B et A3Bo2. L'échantillon Ya1-6, en plus de la goethite et de l'hématite, présente un doublet attribué au fer dans la kaolinite (à basse température). Or, sur la courbe de dérivée seconde, il n'apparaît que la goethite et l'hématite. Pour que la comparaison des rapports goethite/hématite soit correct, on a donc considéré pour les données Mössbauer que les 2 oxydes. On a fait de même pour Ya8-6 et A3Bo2 qui présentent également un doublet résiduel à basse température.

	Tangente	pic-à-pic	zéro-à-pic	Mössbauer
Ya1-6	0,37	0,397	0,405	0,39
Ya8-6	0,853	0,846	0,984	0,82
5A	0,123	0,133	0,111	0,13
5B	0,987	0,828	n.d.	0,86
A3Bo2	0,338	0,364	0,37	0,35

Tab. T4-16 : Comparaison des données Mössbauer et de dérivée seconde (rapport Go/He)

Sur les 3 méthodes, la meilleure détermination est celle dite « pic-à-pic ». La méthode « zéro-à-pic » ne fonctionne plus lorsqu'une ou les 2 limites d'une bande d'absorption se situe dans le domaine des ordonnées positives. La figure 4-12 explicite ce phénomène. Elle représente la bande de l'hématite pour plusieurs sols de la toposéquence de Yabone.

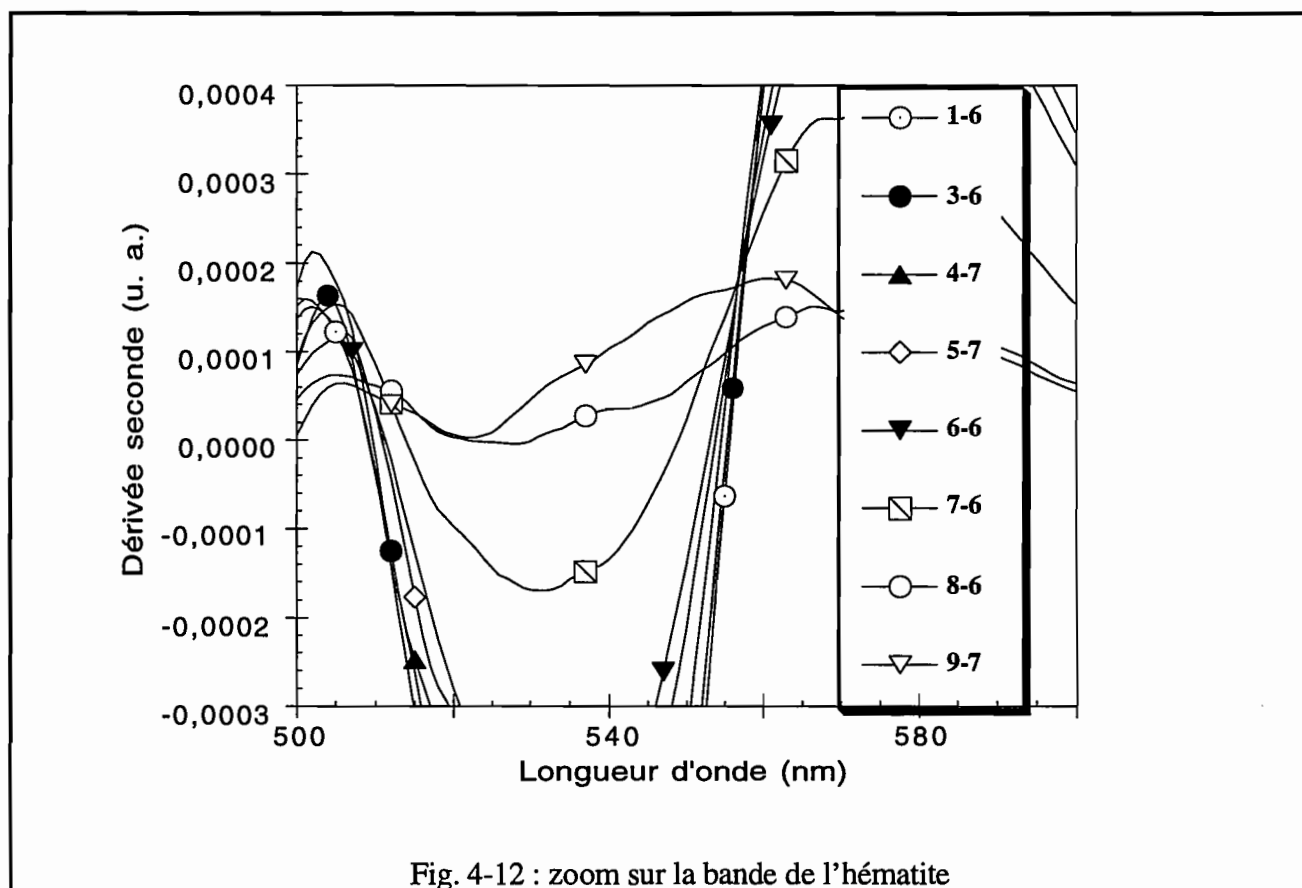


Fig. 4-12 : zoom sur la bande de l'hématite

Pour la bande de l'hématite et pour les échantillons Ya1-6 à Ya6-6, le maximum et le minimum ont la propriété d'être symétriques par rapport à un pivot, situé près du zéro de la dérivée. Cela a pour conséquence que l'amplitude « zéro-à-pic » (a_3) constitue un bon paramètre. Mais lorsque la bande

de l'hématite est moins bien exprimée (Ya7-6), on s'aperçoit que cette propriété disparaît, mais a3 reste un paramètre valable. Si la bande est encore moins exprimée, alors Min3 prend des valeurs quasi-nulles (Ya 8-6 et Ya9-7). Cela explique que le rapport goethite/hématite sous-estime la proportion d'hématite. De plus, si en ordonnée, Min3 devient positif (fig.4-6) ou Max2 ou Max3 négatif (fig. 4-10, échantillon 5B), ce paramètre est impossible à déterminer.

Le fait que la méthode de la tangente ne s'applique pas à l'échantillon 5B signifie que sur cette courbe, la ligne de base n'est pas rectiligne. Comme la fonction du continuum est inconnue, il est donc préférable d'adopter la méthode « pic-à-pic ».

Les données SRD sont identiques aux données Mössbauer : **on peut accéder au rapport Go / Go + He à partir des courbes de dérivée seconde.**

II-2-2-2- Comparaison entre les rapports Go/Go+He obtenus par dérivée seconde et par DRX

En sciences du sol, il est courant de déterminer le rapport goethite/hématite par DRX. On a donc aussi établi la comparaison du rapport entre les rayons X (rapport des surfaces des pics (110) de goethite et (012) de l'hématite) et la dérivée seconde (tab. T4-17).

	A1/A1+A3	S ₁₁₀ / S ₀₁₂
R1	0,542	0,45
R2	0,597	0,65
A3Bo2	0,364	0,28
B1Bo3	0,785	0,64

Tab. 4-17 : Comparaison des données de dérivée seconde et de DRX

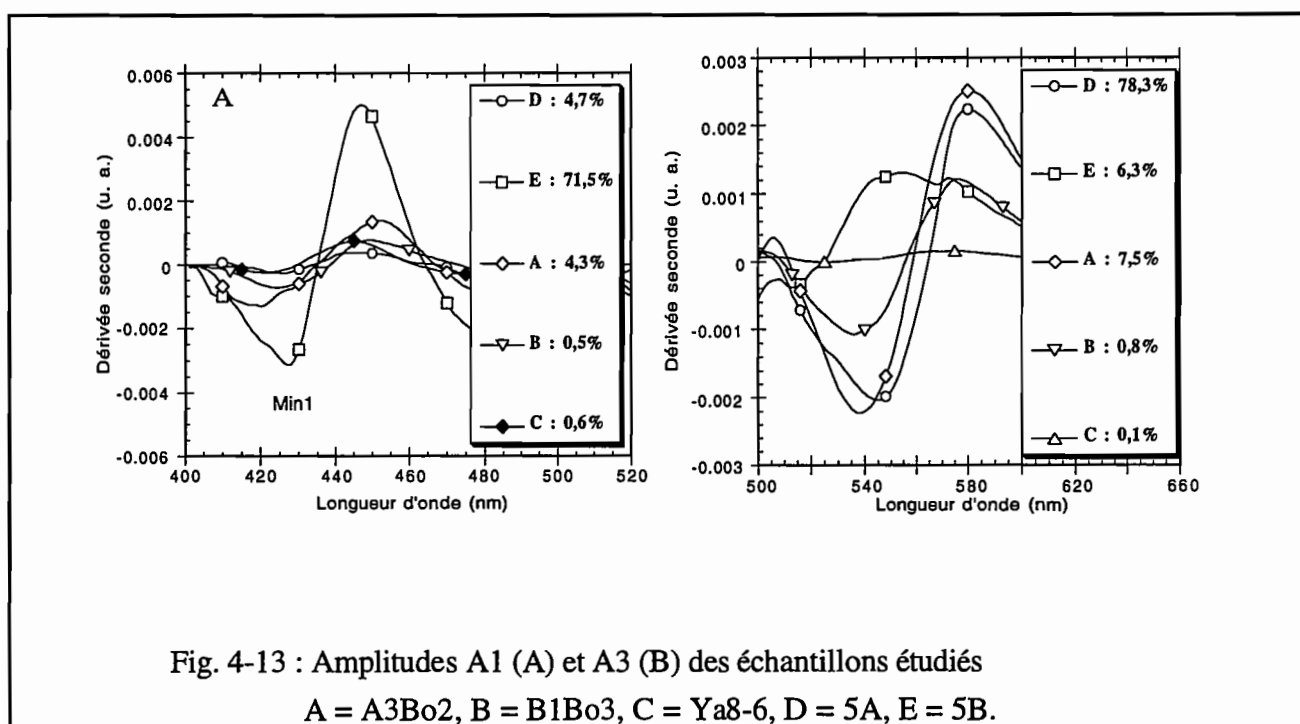
On constate alors que les différences sont notables. Elles peuvent s'expliquer ainsi : la valeur du rapport varie selon qu'il est calculé à partir de 2 raies caractéristiques de la goethite et de l'hématite, selon la méthode de Kämpf et Schwertmann (1982), ou à partir du diffractogramme total (méthode d'affinement Rietveld ou comparaison avec des diffractogrammes de référence). Selon Snyder et Bish (1989), il est préférable de procéder selon la seconde technique. Elle présente en effet l'avantage de diminuer fortement les problèmes d'orientation préférentielle et de superposition de raies, ce qui augmente la précision. Or pour les échantillons en question, le rapport Go / Go + He a été déterminé à partir de quelques raies; on peut donc penser que les valeurs obtenues sont moins précises. D'ailleurs,

pour la détermination de la relation entre l'indice de rougeur et la teneur en hématite, Torrent *et al.* (1980) ont calculé la teneur en hématite en comparant les diffractogrammes de sols avec des diffractogrammes standards.

De toute façon, la détermination du rapport goethite/hématite est toujours plus précise avec la spectroscopie Mössbauer qu'avec la diffraction X, surtout en cas de faible teneur en oxydes bien cristallisés (Morin, comm.pers.).

II-2-2-3- Relations entre A1, A3 et les teneurs en goethite, hématite

La SRD permet donc de calculer le rapport $Go/Go+He$. Connaissant la valeur $Fe_{CBD} - Fe_{ox}$ (voir chapitre 2), on peut alors déterminer la teneur en goethite et en hématite. Ainsi, on arrive à la question suivante : la SRD permet-elle de comparer des teneurs en goethite ou hématite entre des échantillons d'origines variées ?



La comparaison entre l'amplitude des bandes A1 et A3 et les teneurs en goethite et hématite montre que l'on ne peut pas établir de correspondance. Si l'échantillon 5B possède effectivement la plus forte amplitude A1 et la plus forte teneur en goethite, en revanche pour 5A, la relation ne marche pas. Cela signifie peut-être que dans ce type de comparaison, il faut tenir compte du type de matériau (sol, bauxite, cuirasse, par exemple). Cette constatation reste valable pour A3.

En revanche il existe peut-être une corrélation pour des sols d'une même toposéquence, et notamment pour ceux de Yabone.

Pour le savoir, on a procédé en 3 étapes :

1) Détermination des teneurs en Fe_{CBD} et Fe_{Tamm} (voir « Annexe 1 »), puis de la teneur en oxyhydroxydes de fer ($\%Fe = Fe_{CBD} - Fe_{Tamm}$).

2) Détermination du rapport $r = A1/A1+A3$.

3) Calcul des teneurs en goethite et hématite :

$$\%Go = \%Fe \times r$$

$$\%He = \%Fe - \%Go$$

On établit ainsi les corrélations entre les amplitudes de bandes (A1 et A3) et les teneurs en oxyhydroxydes de fer (goethite et hématite) pour 23 échantillons -y compris des horizons contenant de la matière organique- représentatifs des différents stades de transformation (stades rouge, rouge de transition, rouge jaune et beige; voir chapitre 2). Les corrélations obtenues sont représentées sur la figure 4-14.

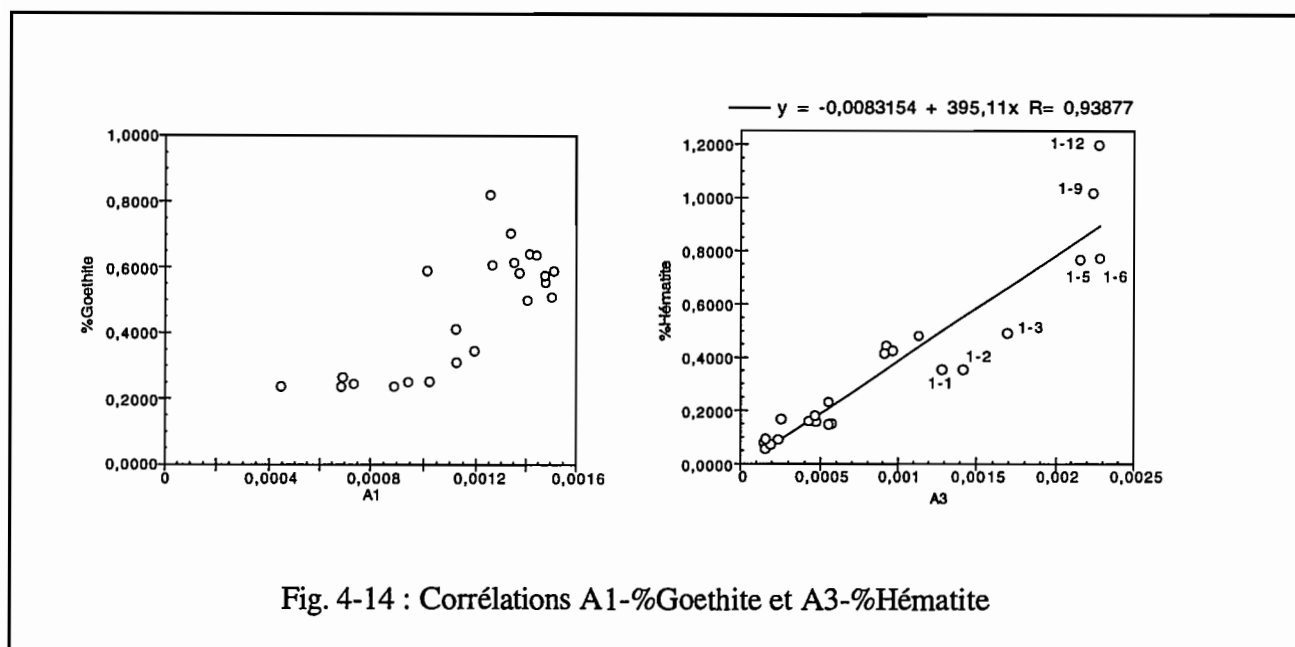


Fig. 4-14 : Corrélations A1-%Goethite et A3-%Hématite

En ce qui concerne la goethite, l'amplitude de la bande à 420 nm, pour les sols de Yabone, n'est pas hautement corrélée à la teneur en hématite ($r = 0,73$). Lors de l'étude de la précision des paramètres de dérivée seconde, on avait établi que la détermination de A1 était précise à 15 % près pour l'échantillon rouge ferrallitique (Ya1-9). Si on suppose qu'il en est de même pour les autres horizons des stades rouge et rouge de transition, on conçoit que la dispersion résultante explique ce coefficient de corrélation moyen. Dans le paragraphe de présentation de la dérivée seconde, on avait remarqué que l'amplitude A' des bandes d'absorption des courbes de dérivée seconde était proportionnelle au rapport A/σ^2 , avec, A l'amplitude de la bande de la courbe expérimentale et σ sa demi-largeur. Afin de supprimer l'influence potentielle de σ , on a déterminé la relation existant entre

la teneur en goethite et le produit $A' \times L^2$ (L est proportionnelle à σ). La corrélation n'évolue pas (0,74 contre 0,73). La dispersion constatée est donc apparemment due uniquement à une précision insuffisante sur la détermination du paramètre $A1$.

En revanche, on a une meilleure corrélation ($r = 0,93$) entre $A3$ et la teneur en hématite. Là aussi, la légère dispersion est vraisemblablement due aux échantillons du stade rouge. En effet, quand on élimine la contribution de la largeur $L3$ sur les valeurs de $A3$, le coefficient de corrélation ne change presque pas (0,94 contre 0,93).

De plus la relation entre les 2 paramètres est du type $A3 = \text{cte} \times \% \text{Hématite}$. **On peut donc considérer que $A3$ est proportionnelle à la teneur en hématite et que cette amplitude est un excellent paramètre pour mesurer les variations de la teneur en hématite le long de la toposéquence de Yabone.**

II-2-2-4-Relation déplacement des minima-taux de substitution

Le déplacement de $\text{Min}2$ ou $\text{Min}3$ est un phénomène délicat à interpréter. En effet, Malengreau (1994b) a remarqué que l'on ne pouvait pas comparer des goethites synthétiques préparées par des voies différentes. En effet, une série peut être sensible au taux de substitution, alors que pour une autre, la position du minimum de la bande de la goethite ne se déplacera que très peu, même en cas d'une forte substitution. De plus, la détermination de $\text{Min}2$ se fait à 2 nm près. Si on constate un déplacement de 5 nm, on ne peut donc pas affirmer qu'une goethite est plus substituée qu'une autre. Par exemple, entre $\text{Ya}1-6$ et $\text{Ya}8-6$, $\text{Min}3$ s'est déplacée de 5 nm. comme de plus, la spectroscopie Mössbauer n'a pas décelé de substitution (au vue des valeurs de champs hyperfins; annexe 2), on peut donc conclure que les goethites de $\text{Ya}8-6$ ne sont pas substituées en aluminium.

En ce qui concerne $\text{Min}3$, le déplacement, toujours entre $\text{Ya}1-6$ et $\text{Ya}8-6$ est de 8 nm. Comme la précision est de l'ordre de 3 nm, on peut penser qu'une substitution en Al a pu avoir lieu. Or, là aussi, les données Mössbauer disent que les hématites ne sont pas substituées. La variation constatée est donc plutôt due à l'imprécision sur la détermination de $\text{Min}3$.

Si on compare les positions de $\text{Min}3$ entre 5A et 5B (fig. 4-10), on remarque un déplacement de 32 nm (545 contre 513 nm). On se situe donc nettement en dehors de la marge d'erreur. Or, Morin (1994) trouve un taux de substitution analogue pour les 2 échantillons (8 et 7%, respectivement). Pour ces 2 échantillons, il existe donc une autre explication qui reste à trouver.

II-2-2-5- Conclusion

Au cours de ce paragraphe, on a montré que :

* L'amplitude des bandes doit être déterminée selon la méthode « pic-à-pic ».

* Le déplacement de la position du minimum de la bande de l'hématite (Min3) n'était pas obligatoirement provoqué par une substitution en Al. D'autres paramètres, encore inconnus peuvent jouer.

* Pour l'ensemble de la toposéquence de Yabone, **l'amplitude de la bande de l'hématite est proportionnelle à la teneur en hématite**. En revanche, l'imprécision sur la détermination de la bande de la goethite à 420 nm ne permet pas d'être aussi affirmatif pour la relation A1-% goethite.

* En revanche, lorsque l'on compare des matériaux d'origines très variées (sols et bauxites ou sols de toposéquences différentes, par exemple), ces relations ne sont plus valables. Le facteur organisation du matériau semble donc influencer également sur les valeurs des amplitudes des bandes.

* Malgré tout, le rapport **A1/A1+A3** donne la **proportion relative en goethite et en hématite**. Ce qui permet, quand on connaît la teneur en oxydes, de **déterminer la teneur en goethite et en hématite**. Ce résultat est fondamental, car il signifie que l'on peut accéder aux teneurs en ces oxydes, même lorsqu'elles sont inférieures au pourcent, et de plus à moindre coût puisque les spectres sont acquis en une dizaine de minutes ce qui n'est pas le cas en Mössbauer et en DRX.

REFERENCES

Boudeulle M. et Muller J.P., 1988, Structural characteristics of hematite and goethite and their relationships with kaolinite in a laterite from Cameroun. A TEM study, *Bull. Mineral.*, 1988, III, pp. 149-166.

Delineau T., Les argiles kaoliniques du Bassin des Charentes (Charentes) : Analyses typologique, cristallographique, spéciation du fer et applications, *Thèse*, Institut National Polytechnique de Lorraine, ENSG, 627 p.

Faivre P., Herrera V., Burgos L., Jimenez L., Molina C. et Ruis E., 1983, Estudio general de suelos de la Comisaria de Vichada, Llanos orientales de Colombia, *I. G. A. C.*, 462 p.

Fell A. F., 1978, Analysis of pharmaceutical dosage forms by second derivative ultraviolet-visible spectrophotometry, *Proc. Analyt. Div. Chem. Soc.*, pp. 260-267

Kämpf N. and Schwertmann U., 1982, Quantitative determination of goethite and hematite in kaolinitic soils by X-ray diffraction, *Clay Minerals*, 17, pp. 359-363.

Kosmas C. S., Curi N., Bryant R. B. and Franzmeier D. P., 1984, Characterization of iron oxide minerals by second-derivative visible spectroscopy, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 48, pp.401-405.

Kosmas C. S., Franzmeier D. P. and Schulze D. G., 1986, relationship among derivative spectroscopy, color, crystallite dimensions, and Al substitution of synthetic goethites and hematite, *Clays and Clay Minerals*, Vol 34, N° 6, pp.625-634.

Madeira J., 1991, Etude quantitative des relations constituants minéralogiques - réflectance diffuse des latosols brésiliens : application à l'utilisation pédologique des données satellitaires TM (région de Brasilia), *Thèse de Doctorat*, Université de Paris VI, 239 p.

Malengreau N., 1994b, Approche par spectroscopie optique des statuts du fer et du titane dans les matériaux kaolinitiques. Application au traçage des processus d'altération et d'érosion en régions tropicales humides, *Thèse* , Paris VI, 230 p. + annexes

Malengreau N., Muller J. P. and Calas G.,1994a, Fe-speciation in kaolins : a diffuse reflectance spectra study, *Clays and Clay Minerals*, ?

Malengreau N., Bedidi A., Muller J. P., Herbillon A., 1995, Spectroscopic control of iron oxides dissolution process in lateritic soils, *European Journal of Soil Science* , accepté

Muller J.P., 1987, Analyse pétrologique d'une formation latéritique meuble du Cameroun, Thèse d'état, Paris VII.

Rietveld, H. M., 1969, A profile refinement method for nuclear and magnetic structures, *J. Appl. Cryst.*, 2, pp. 65-71

Sherman D.M. et Waite T.D., 1985, Electronic spectra of Fe³⁺ oxides and oxide hydroxides in the near IR to near UV, *American Mineralogist* , Vol. 70, pp. 1262-1269.

Snyder R. L. and Bish D. L., 1989, Quantitative analysis, in "*Reviews in Mineralogy* ", Vol. 20 : Modern Powder Diffraction, Bish D. L. and Post J. E. editors, pp. 101-144

Torrent J., Schwertmann U. and Schulze D. G., 1980, Iron oxide mineralogy of some soils of two river terrace sequences in Spain, *Geoderma*, 23, pp.191-208.

Wiles D. B. and Young R. A., 1981, A new computer program for Rietveld analysis of X-ray powder diffraction patterns, *J. Appl. Cryst.*, 14, pp. 149-151

Young R. A., Macfie P. E. and von Dreele R. B., 1977, Application of the pattern-fitting structure refinement method to X-ray powder diffractometer patterns, *J. Appl. Cryst.*, 10, pp. 262-269

CHAPITRE 5

*APPLICATION A LA TRANSFORMATION DE
L'HERITAGE FERRALLTIQUE*

Etude de la toposéquence de Yabone

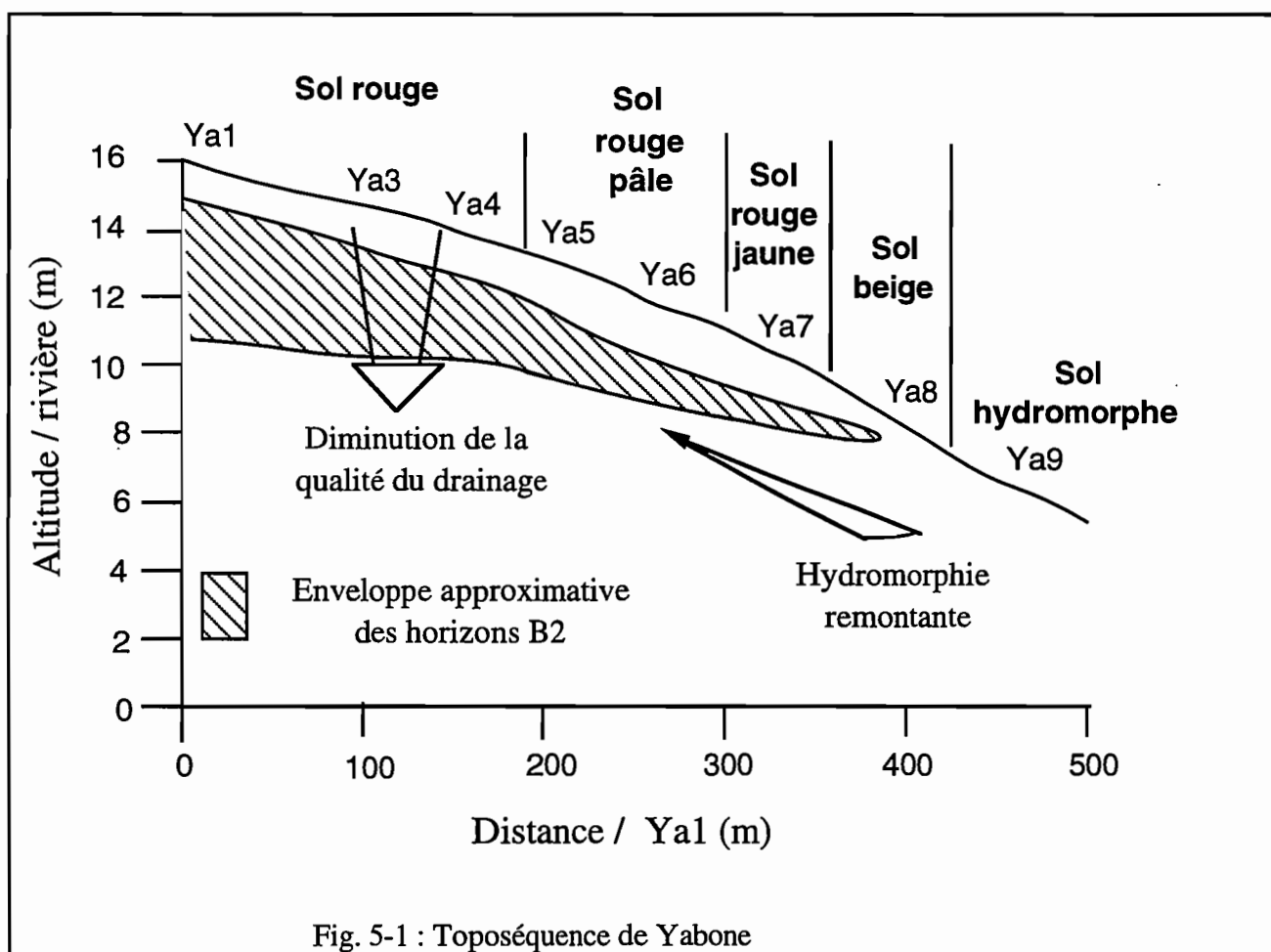
I- TOPOSEQUENCE DE YABONE

I-1- Rappel

I-1-1- Les stades de différenciation

L'analyse des caractéristiques des horizons B2 de la toposéquence a permis de distinguer plusieurs étapes dans la transformation des sols ferrallitiques (Ya1). La figure 5-1 rappelle la position des différents profils. Du haut vers le bas de la pente, on a les stades successifs suivants : rouge typique (Ya1), rouge aval (Ya3 et Ya4), rouge de transition (Ya5 et Ya6), rouge jaune (Ya7) et beige (Ya8). Le passage des sols ferrallitiques au sol ferrugineux tropical se fait entre Ya7 et Ya8.

On a également étudié l'horizon 9-7 du sol hydromorphe à titre de comparaison avec les autres sols. Il présente des caractéristiques franchement hydromorphes et ne fait donc pas parti à proprement parler de l'étude.



I-1-2- Evolution des teneurs en oxyhydroxydes de fer

Dans le chapitre 3, on a vu que la couleur des sols est liée aux proportions relatives de goethite et d'hématite. Les sols rouges contiennent davantage d'hématite que de goethite alors que pour les sols beiges, c'est l'inverse. Au niveau des horizons B2, le passage du sol ferrallitique typique au sol ferrugineux tropical s'accompagne d'une variation de couleur : on passe du rouge au beige. En amont, l'hématite est donc prédominante, en aval, la goethite est majoritaire. Lors de son étude, Kaloga (1990) a remarqué que la variation de couleur traduisait la diminution de la teneur en hématite, la teneur en goethite étant quasiment stable (toujours pour les horizons B2). En DRX, le sol rouge jaune ne présente plus les pics de l'hématite. Les différentes analyses chimiques réalisées sur les horizons représentatifs de la toposéquence de Yabone sont en « Annexe 3 ».

I-2- Causes de la transformation des sols ferrallitiques

La structure ferrallitique est due à la stabilité du complexe kaolinite-fer. Kaloga (1990) a relevé 2 causes de destruction de cet assemblage : l'hydromorphie et la présence de matière organique.

I-2-1- Hydromorphie

L'hydromorphie provoque des variations d'oxydo-réduction qui affectent les oxyhydroxydes de fer. A Yabone, elle est due à la présence d'une nappe alluviale située en aval de la toposéquence.

Lors de la campagne de prélèvement des échantillons, en saison sèche, la nappe n'a pas été détectée. Comme il n'existe aucune donnée récoltée en saison des pluies, on ne peut pas affirmer que l'hydromorphie est héritée ou actuelle.

En Ya8, le caractère hydromorphe est généralisé vers 1 m de profondeur (l'horizon Ya8-6 présente des pseudo-gleys caractéristiques; Kaloga, 1990). En Ya7, elle débute vers 1,80 m de profondeur et en Ya6, on remarque des traces d'hydromorphie à 2,80 m. Il s'agit donc d'une hydromorphie remontante.

I-2-2- Matière organique

Dans les horizons de surface, la matière organique libère des acides qui attaquent l'assemblage kaolinite-fer. La structure devient alors sableuse (disparition de la structure microagrégée).

I-2-3- Diminution de la qualité du drainage

Dans les phénomènes d'altération, le drainage est une notion qui recouvre aussi bien l'évacuation des éléments provenant de la dissolution des minéraux que l'élimination de l'eau en excès dans un horizon donné. La qualité du drainage dépend de l'intensité des précipitations, de la composition de la roche-mère ou du sol, que ce soit à l'échelle macroscopique ou microscopique. Il s'agit donc d'un phénomène complexe. Si on considère que dans un profil de sol rouge ferrallitique, la composition minéralogique est homogène, alors on peut supposer que la qualité du drainage dépend uniquement de la porosité des différents horizons.

Le profil Ya1 a été étudié jusqu'à une profondeur de 6 m. Kaloga (1990) observe une augmentation de la cohésion des agrégats à partir de 4 m. Cela entraîne un ralentissement du drainage, le milieu devient donc un peu moins oxydant. D'où une légère déferrification. Cependant, la structure reste ferrallitique.

I-3- Conclusion

La structure ferrallitique est attaquée en surface (présence de matière organique) et en profondeur, surtout à partir du profil Ya6 (stade rouge de transition). Cela explique pourquoi l'épaisseur des horizons B2 des profils ferrallitiques diminue d'amont en aval (Ya1 à Ya7).

Les modifications de la structure ferrallitique ainsi que le passage à une structure ferrugineuse tropicale s'accompagne de la diminution de la teneur en oxyhydroxydes de fer, notamment de l'hématite. Ce phénomène se retrouve sur d'autres toposéquences (Kämpf et Schwertmann, 1983; Macedo et Bryant, 1987). ces auteurs ont remarqué que l'hématite ne se formait (et donc se maintenait) que dans des zones bien drainées, c'est-à-dire sur les plateaux et en haut de pente. Dès que le milieu devient moins oxydant (diminution du drainage), l'hématite devient instable alors que la goethite est plus résistante.

L'objectif de ce chapitre est donc de vérifier si la spectroscopie en réflectance diffuse permet de suivre les variations des teneurs en goethite et en hématite aussi bien à l'échelle d'un profil que le long de la toposéquence.

II-VARIATIONS LATÉRALES DES TENEURS EN OXYHYDROXYDES DE FER

II-1- Etude des horizons B2

II-1-1- Composition minéralogique

A partir des analyses chimiques (annexe 3), on a déterminé la composition des différents horizons B2 de la toposéquence (tab. T5-1).

Les teneurs en kaolinite, quartz et goethite+hématite sont calculées de la façon suivante :

$$* \% \text{ kaolinite} = 258 \times (\% \text{ Al}_2\text{O}_3)_t / 102$$

$$* \% \text{ oxydes bien cristallisés} = \% \text{ Fe(CBD)} - \% \text{ Fe(TAMM)}$$

$$* \% \text{ quartz} \approx \% \text{ résidu total}$$

	% kaolinite	% quartz	% ox.	Profondeur (cm)
1-6	19,22	78,15	1,28	82-100
3-6	23,78	73,65	n.d.	240-260
5-7	22,13	75,5	n.d.	240-260
6-6	23,4	74,0	1,062	200-220
7-6	23,4	74,05	0,8	130-150
8-6	21,25	75,8	0,68	91-110

Tab. T-5-1 : Composition minéralogique des horizons B2

La teneur en kaolinite est à peu près stable sur la toposéquence. En revanche, la teneur en oxyhydroxydes de fer (goethite + hématite) diminue de moitié depuis le pôle ferrallitique jusqu'au pôle ferrugineux (1,28 contre 0,68 %).

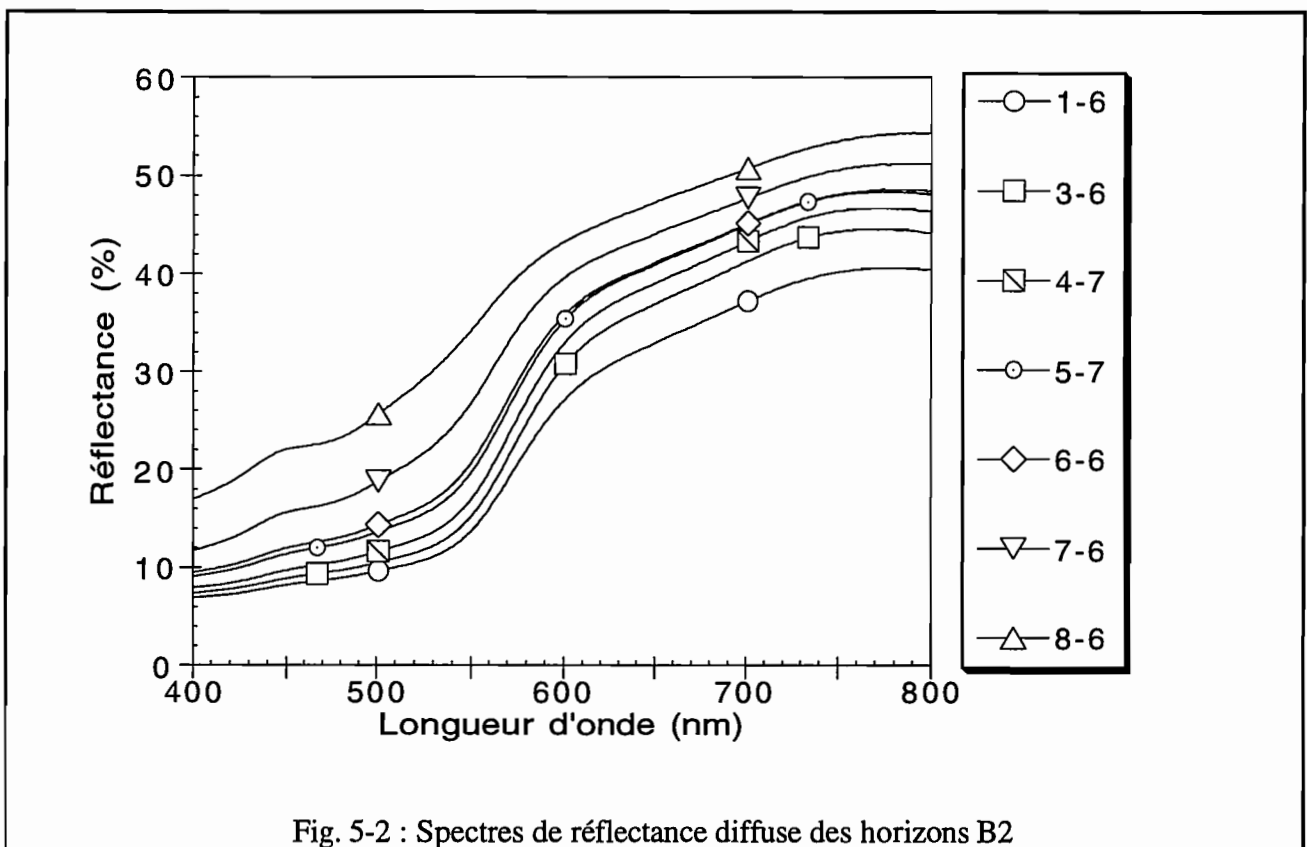
II-1-2- Analyse spectrale des horizons caractéristiques

II-1-2-1- Réflectance diffuse

Les courbes s'agencent en respectant l'ordre des horizons dans la toposéquence (fig. 5-2). Ainsi, du sol ferrallitique typique (Ya1-6) au sol ferrugineux (Ya8-6), les valeurs de réflectance augmentent globalement, sans qu'une courbe en croise une autre. La Spectrométrie en Réflectance Diffuse traduit donc la réalité du terrain.

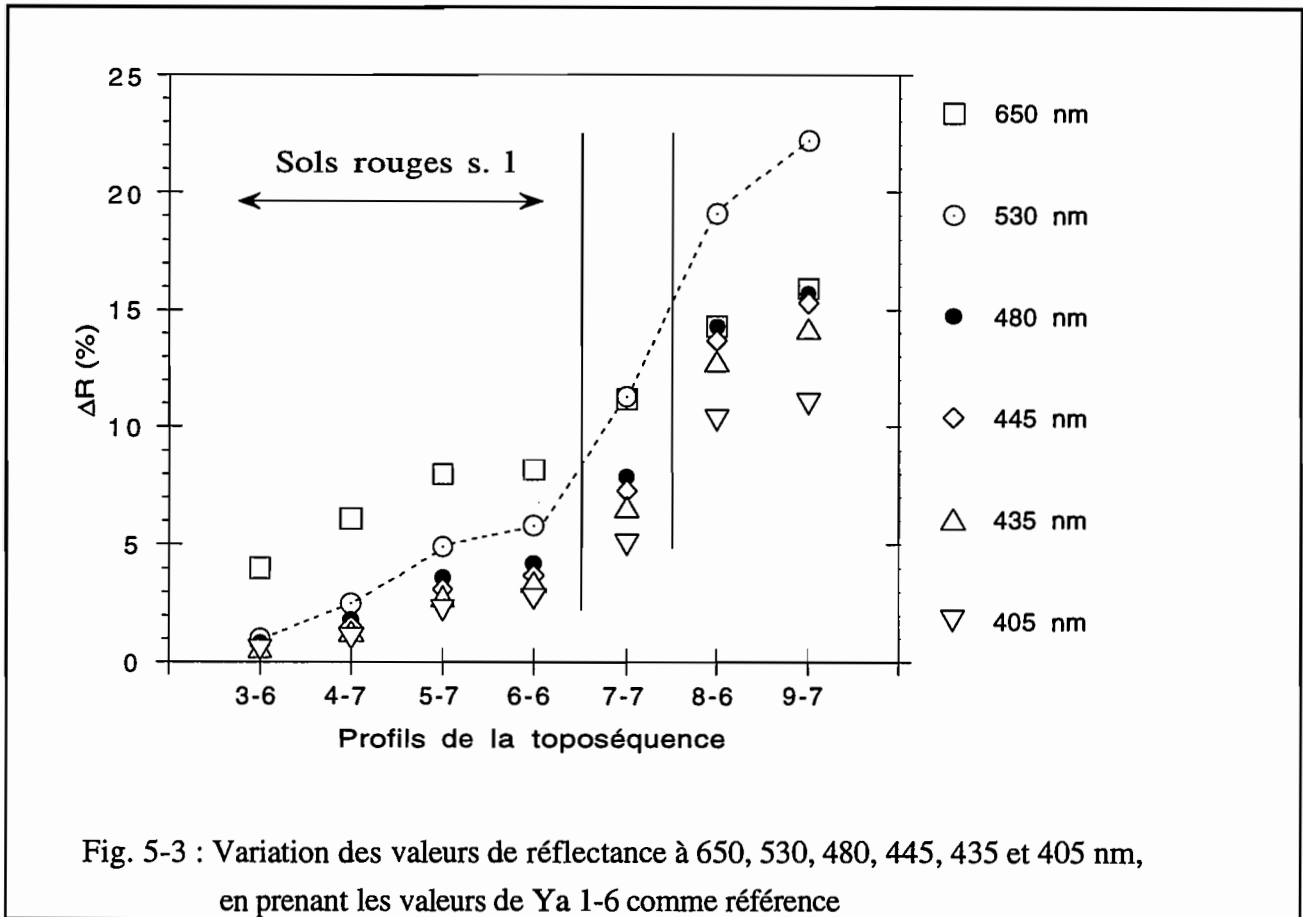
Dans le domaine spectral situé entre 550 et 400 nm, c'est-à-dire la région d'absorption des oxydes de fer, les stades sont également différenciés. On retrouve le stade rouge (1-6, 3-6, 4-7), le stade rouge de transition ou rouge pâle (5-7 et 6-6), le stade rouge jaune (7-6) et le stade beige (8-6). L'horizon 9-7 se distingue de 8-6 par la présence d'une légère bande d'absorption vers 650 nm que l'on attribue à la goethite, d'après le spectre de la goethite présenté dans le chapitre 3.

Pour chaque stade, on constate également une accentuation de la bande d'absorption située vers 470 nm. De plus, si on considère le saut des valeurs de réflectance entre chaque stade, on voit qu'il devient de plus en plus important. De cette sorte, les sols rouges *s. l.* se distinguent nettement du sol rouge jaune, qui semble détenir une position intermédiaire entre sol rouge et sol beige.



Pour préciser cette tendance, on a choisi d'étudier les variations des valeurs de réflectance pour les longueurs d'onde des transitions électroniques de la goethite et de l'hématite (Sherman et Waite, 1985). Pour chaque longueur d'onde, on a pris comme référence la valeur de réflectance du sol rouge ferrallitique (Ya1-6) et mesuré l'écart de réflectance entre chaque sol et Ya1-6 (fig. 5-3). Pour les sols rouges au sens large, la différence de réflectance diminue en allant de 650 nm vers 405 nm. On remarque cependant que la longueur d'onde 530 nm s'individualise des autres longueurs d'onde du domaine d'absorption des oxyhydroxydes de fer. Pour le sol rouge jaune (Ya7-6), l'écart de réflectance est identique à 650 et 530 nm. Parallèlement, la longueur d'onde 405 nm se différencie de 435, 445 et 480 nm; ce phénomène traduit l'intensité plus grande de la bande d'absorption à 470 nm.

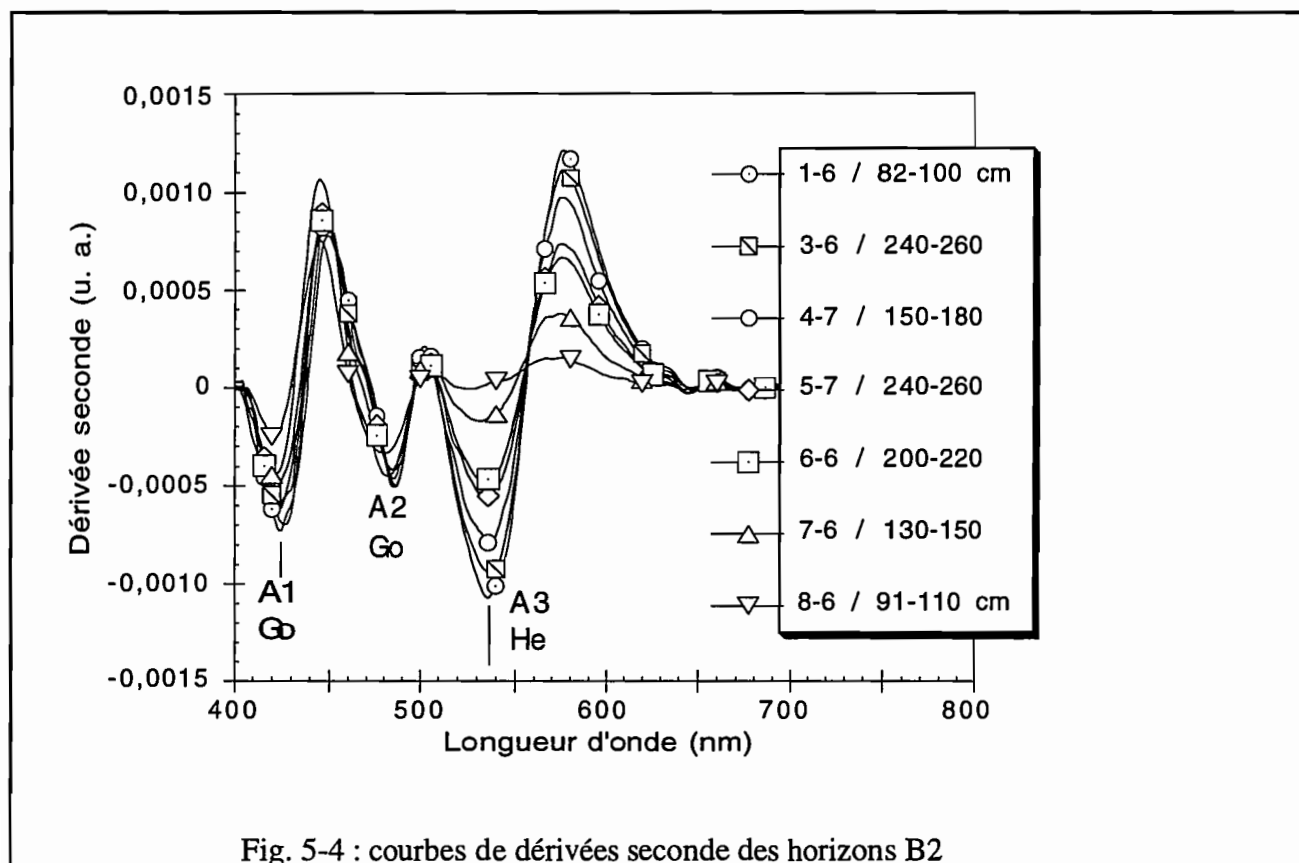
Pour le sol beige (Ya8-6), la variation de réflectance par rapport au sol rouge ferrallitique typique (Ya1-6) est plus importante à 530 nm. En résumé, la région spectrale autour de 530 nm est plus sensible que les autres à la transformation des sols ferrallitiques. Or, 530 nm correspond à une longueur d'onde d'absorption de l'hématite (Sherman et Waite, 1985). L'hématite est donc impliquée dans l'évolution constatée de la toposéquence de Yabone, comme le montre les résultats de Kaloga (1990) et Colleuille (1993).



II-1-2-2- Dérivée seconde

L'amplitude A3 de la bande de l'hématite diminue du pôle ferrallitique au pôle ferrugineux. De plus, la variation observée d'un stade à un autre est supérieure à l'erreur maximale déterminée au chapitre précédent. En revanche, l'amplitude de la bande de la goéthite (A1) présente plutôt des fluctuations. L'importance de celles-ci se situe dans l'intervalle de confiance calculé précédemment. On peut donc considérer que l'amplitude de la bande de l'hématite est quasi-constante le long de la toposéquence. Les données de dérivée seconde confirme donc que le processus de transformation des sols ferrallitiques en sols ferrugineux s'accompagne de la diminution de la teneur en hématite. Cette diminution débute à l'intérieur des sols rouges ferrallitiques. D'ors et déjà, l'étude de la variation des

amplitudes A3 permet de dire que la perte en hématite, entre Ya1-6 et Ya8-6 est d'environ 90% (au chapitre précédent, on a montré que l'amplitude A3 est proportionnelle à la teneur en hématite).



II-1-2-3- Teneurs en goethite et hématite

Pour déterminer les teneurs en hématite, on utilise la relation entre A3 et la teneur en hématite obtenue au chapitre 4 :

$$\% \text{He} = 395,11 \times A3 - 0,0083154$$

La teneur en goethite est alors obtenue à l'aide du rapport A1/A1+A3 qui est égal au rapport Go/Go+He.

Afin d'évaluer la pertinence des résultats obtenus, on compare avec les valeurs obtenues à partir des analyses chimiques (CBD et Tamm, fig. 5-5).

La teneur en hématite, déterminée par dérivée seconde, passe de 0,89 % dans le sol rouge ferrallitique typique (Ya1-6) à 0,05 % environ dans le sol beige ferrugineux. Les analyses chimiques donnent des valeurs voisines, sauf pour Ya1-6.

Pour la goethite, les 2 méthodes diffèrent notablement. En effet, si on considère les analyses chimiques, la teneur en goethite semble augmenter du stade rouge au stade rouge jaune, alors que pour la dérivée seconde, les teneurs oscillent d'un stade à un autre. Dans le stade beige ferrugineux (Ya8-6), la teneur en goethite chute de 0,57 % à 0,35 %.

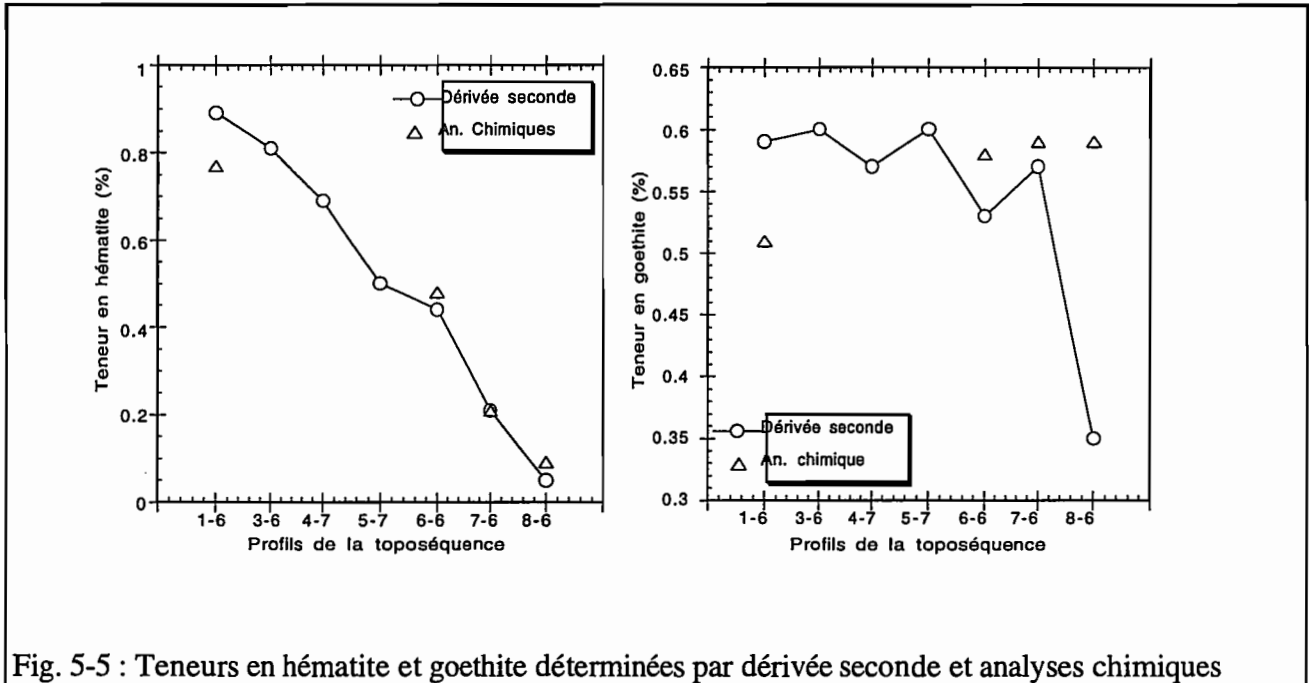


Fig. 5-5 : Teneurs en hématite et goethite déterminées par dérivée seconde et analyses chimiques

Les résultats obtenus sur l'hématite sont conformes à ceux des RX (Kaloga, 1990): l'hématite est éliminée dès le stade rouge ferrallitique aval (Ya3-6). Cependant, l'étude en dérivée seconde permet de dire qu'il reste de l'hématite dans les sols rouge jaune (Ya7-6) et beige. La baisse de la qualité du drainage et l'hydromorphie sont responsables de la diminution de la teneur en hématite.

L'analyse en ATD ne montre pas de variations de la teneur en goethite (Kaloga, 1990). La dérivée seconde montre le contraire et semble mieux décrire la réalité. En effet, l'horizon 6-6 est soumis à une légère hydromorphie, il semble donc normal que la teneur en goethite y soit plus faible que celle observée en 5-7 et 7-6 qui sont des B2 typiques. Ya8-6 est un horizon hydromorphe (B2g), ce qui entraîne une instabilité de la goethite.

II-1-3- Discussion

II-1-3-1- Relation entre les teneurs en oxyhydroxydes de fer et les paramètres de couleur

La figure 5-5 montre que pour certains échantillons, les teneurs obtenues par dérivée seconde diffèrent, parfois largement de celles déterminées à partir des analyses chimiques. Même si l'évolution

des teneurs s'explique en tenant compte des caractéristiques de la toposéquence, il reste un doute sur l'exactitude des valeurs calculées avec les paramètres de dérivée seconde.

Dans le chapitre précédent, on a vu que les paramètres de couleur constituaient d'excellentes signatures spectrales en raison de leur très grande précision. Il est donc intéressant d'analyser les corrélations existant entre les paramètres de dérivée seconde et les paramètres de couleur.

a- Valeurs de la réflectance à 530 nm

L'étude de l'évolution des spectres de réflectance le long de la toposéquence a montré que les valeurs de réflectance à 530 nm sont liés aux teneurs en hématite. En fait, d'après la figure 5-6, la réflectance à 530 nm est corrélée linéairement au rapport goethite/goethite + hématite ($A1/A1+A3$).

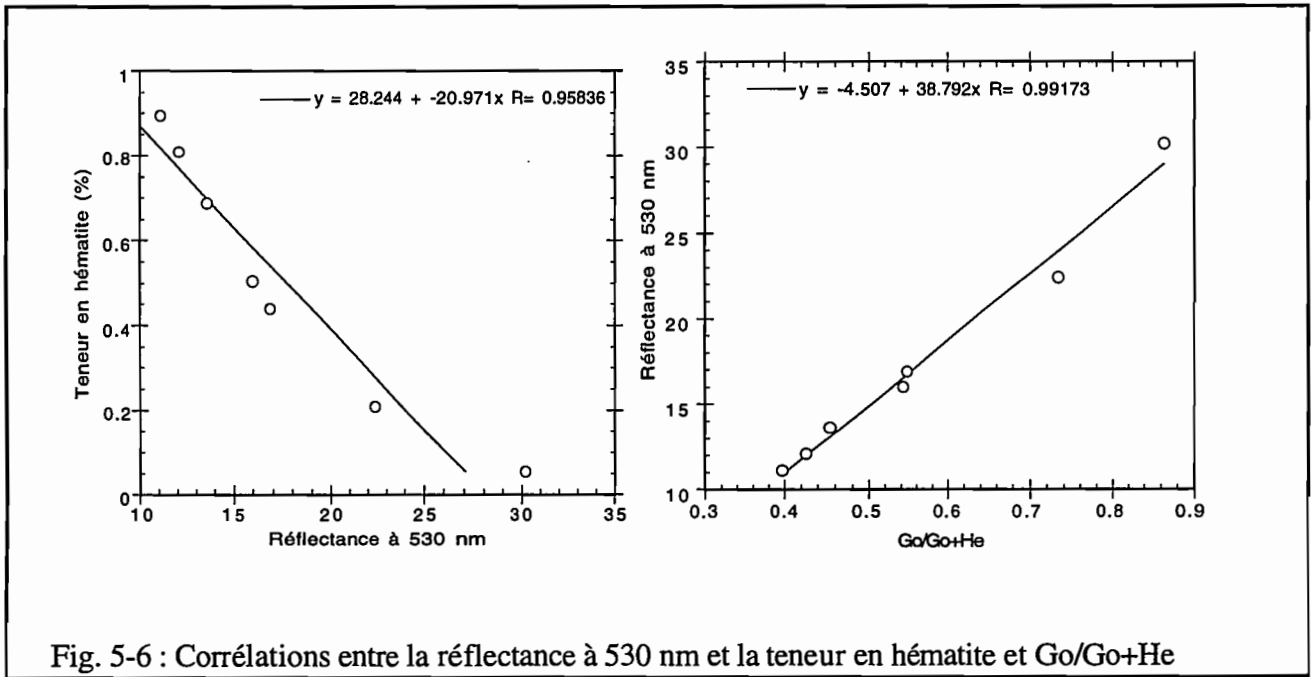


Fig. 5-6 : Corrélations entre la réflectance à 530 nm et la teneur en hématite et Go/Go+He

b- A3

A partir du paramètre A3 (amplitude de la bande de l'hématite), on a calculé les teneurs en hématite (le pourcentage en hématite est proportionnel à A3). Madeira (1991) a trouvé que l'indice de rougeur ($Pe \times (\lambda_d - 580)/Y^2$) est corrélée à la teneur en hématite (relation obtenue sur des sols brésiliens).

L'amplitude de la bande de l'hématite est proportionnelle à l'indice de rougeur (fig. 5-7). On peut donc considérer que les variations de la teneur en hématite déterminées par dérivée seconde reflètent la réalité.

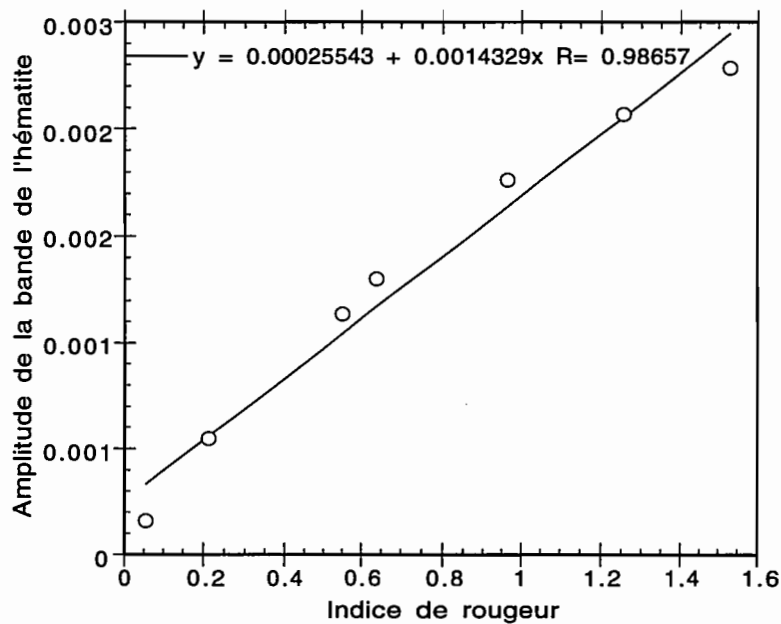


Fig. 5-7 : Corrélation entre l'indice de rougeur et l'amplitude de la bande de l'hématite

c- A1/A1-A3

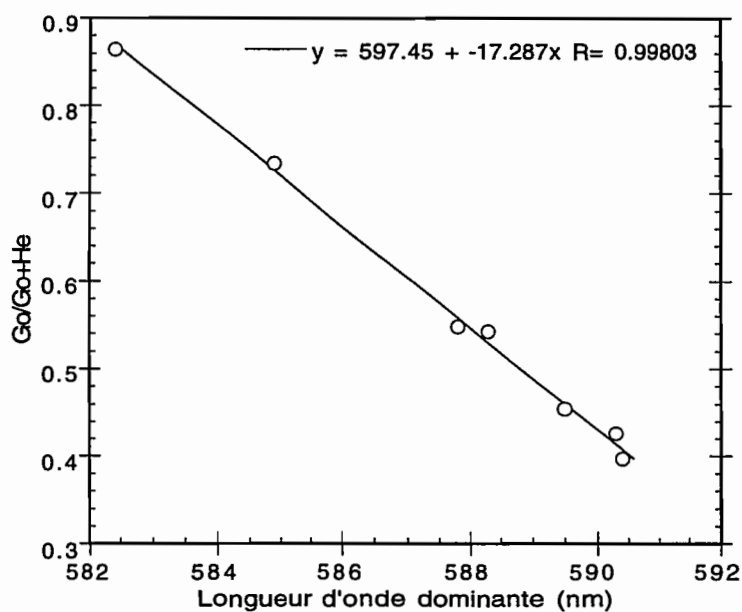


Fig. 5-8 : Corrélations entre la longueur d'onde dominante et le rapport Go/Go+He

Au cours du chapitre précédent, on a montré que le rapport $A1/A1+A3$ est égal au rapport goethite/goethite+hématite. Ce résultat est confirmé par l'étroite corrélation existant entre la longueur d'onde dominante et le rapport $A1/A1+A3$.

On vient de voir que les teneurs en hématites calculées à partir de $A3$ ont des valeurs cohérentes. On en déduit donc que les teneurs en goethite sont également cohérentes. Cela signifie que les évolutions constatées des teneurs en goethite et en hématite sont pertinentes. Par conséquent, il existe bien une diminution de la teneur en goethite dans l'horizon Ya8-6.

d- Application au processus de jaunissement des sols rouges

D'après Jeanroy et al. (1991), il existe dans la nature 2 types de jaunissement. Dans l'un, l'hématite faiblement alumineuse est solubilisée préférentiellement à la goethite fortement substituée en Al. Dans l'autre, la goethite faiblement substituée en Al est affectée en même temps que l'hématite. Dans les sols de la toposéquence de Yabone, on remarque que la teneur en hématite diminue précocement (dès le stade rouge aval) alors que la goethite se maintient jusqu'au stade rouge jaune. On aurait donc un jaunissement du premier type. Cependant, Jeanroy et al. (1991) lient la dissolution préférentielle de l'hématite et de la goethite à leur faible taux de substitution en Al. Or, on a trouvé aucune preuve spectroscopique (Mössbauer -Annexe 2- et positions de Min2 et Min3) de substitution de la goethite et de l'hématite, que ce soit dans les sols rouge s.l., rouge jaune ou dans le sol beige. Il n'existe donc pas a priori d'enrichissement en Al dans les oxydes de fer résiduels. Par conséquent, on ne peut donc pas expliquer le maintien de la goethite par une substitution de plus en plus poussée.

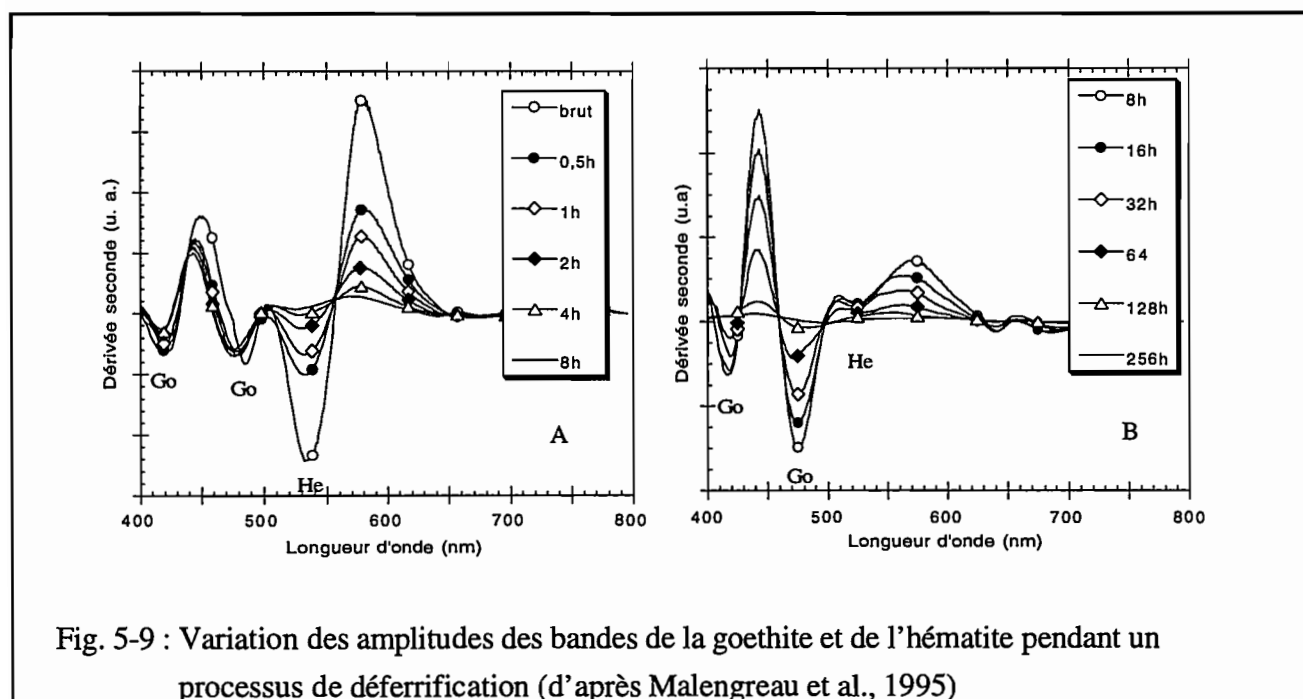


Fig. 5-9 : Variation des amplitudes des bandes de la goethite et de l'hématite pendant un processus de déferrification (d'après Malengreau et al., 1995)

D'un autre côté, sur un sol ferrallitique du Cameroun (l'échantillon R1 du chapitre 4), Malengreau et al. (1995) ont trouvé lors d'une étude en spectrométrie en dérivée seconde, que les phases les plus résistantes à un traitement CBD poussé (128h représentant 9 extractions) étaient formées des goethites les plus substituées. Cependant, à l'analyse des variations des amplitudes de bandes, on remarque que l'amplitude des bandes de la goethite reste à peu près constante pendant les 8 premières étapes, alors que la bande de l'hématite diminue dès la première étape et ne cesse de décroître lors des étapes ultérieures (fig. 5-9). Par ailleurs, au cours de cette étude, Malengreau et al. (1995) ont également mesuré la variation de la longueur d'onde dominante au cours du processus. Entre l'échantillon de sol brut et l'échantillon de l'étape 4, λ_d passe de 588,5 (cf paragraphe « colorimétrie » du chapitre 3B) à un peu moins de 582 nm. Au départ, le sol contenait 11,69% de fer pour un rapport Go/Go+He - déterminé au chapitre 4- de 0,54. Au passage, on observe que l'échantillon R1 s'apparente, pour la couleur et les teneurs relatives en oxydes, au sol rouge pâle de Yabone Ya5-7 (Go/Go+He=0,54 et λ_d = 588,3). Si on compare avec le processus naturel (toposéquence de Yabone), le sol Ya8-6 a une longueur d'onde de 582,4 nm. Cela signifie que le processus de jaunissement des sols de Yabone est équivalent, en première approximation à celui qui a lieu au cours des 4 premières étapes de la déferrification de R1 : élimination de l'hématite et maintien de la goethite, **d'où un jaunissement par enrichissement relatif en goethite**, y compris dans l'horizon Ya8-6. Ce résultat est conforme avec d'autres travaux, comme ceux de Bigham et al. (1978).

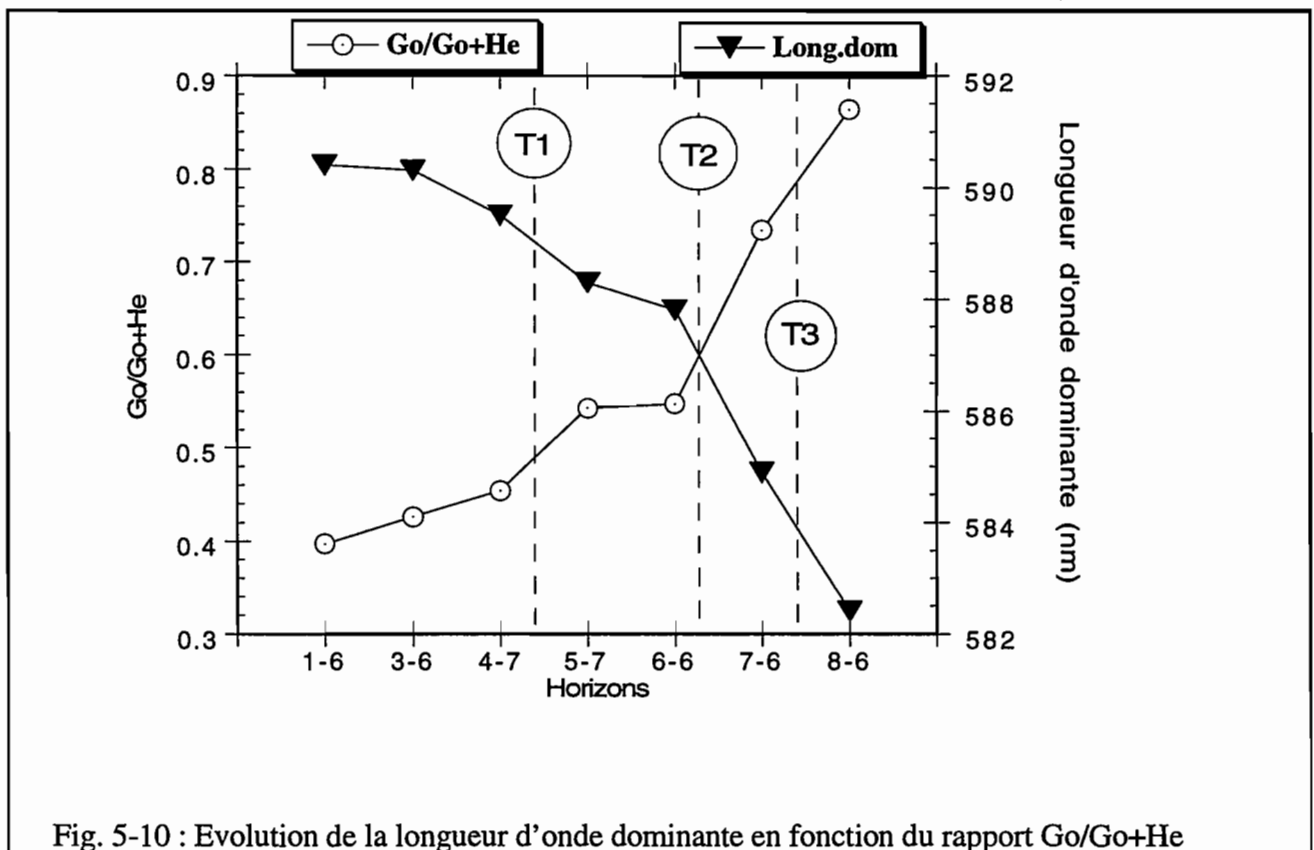


Fig. 5-10 : Evolution de la longueur d'onde dominante en fonction du rapport Go/Go+He

Le jaunissement est donc la conséquence de l'augmentation du rapport goethite/goethite+hématite depuis l'amont vers l'aval. Pour le sol ferrallitique rouge amont (Ya 1-6), le rapport est d'environ 0,4. On constate que les transitions sol rouge - sol rouge pâle (T1), sol rouge de transition - sol rouge jaune (T2) et sol rouge jaune - sol beige (T3) sont marquées par des augmentations du rapport goethite / goethite + hématite. Pour T1, le rapport croît d'environ 20 %; pour T2, l'élévation est d'à peu près 34 %; enfin pour T3, l'augmentation relative de la goethite est de 18 %. Ces variations de la valeur du rapport sont supérieures à l'imprécision maximale calculée (9%, chapitre 4), elles sont donc significatives. La goethite devient l'oxyde de fer prépondérant à partir des sols rouges de transition (Ya 5-7 et Ya 6-6) puisque le rapport devient supérieur à 0,5.

Pour le sol rouge Ya1-6, on a $\lambda_d = 590,4$ nm et 2,5YR 5/7. Le pâlisement du rouge (en Ya5-7, $\lambda_d = 588,3$ nm et 2,5YR 6/8) s'observe quand la teneur en hématite descend aux alentours de 0,5%. On peut remarquer que la teneur en goethite est alors de 0,58 % ($Go/Go+He = 0,54$). Les sols de transition sont donc encore rouge alors que la teneur en hématite est inférieure à de la goethite. On a là un exemple du plus grand pouvoir pigmentaire de l'hématite par rapport à la goethite. Le jaunissement intervient quand environ 75 % de l'hématite initiale a été éliminé : $Go/Go+He = 0,73$; %He = 0,21; $\lambda_d = 584,9$ nm et 5YR 6/6 en Ya7-6. Les sols deviennent beige lorsqu'ils contiennent moins de 1% d'hématite : $Go/Go+He = 0,86$; $\lambda_d = 582,4$ nm et 7,5YR en Ya8-6). Il est intéressant de souligner que les sols beiges ou jaunes (voir plus loin le cas du sol jaune d'Emaye) contiennent de l'hématite, même si elle n'est plus détectable par DRX.

La principale caractéristique macroscopique de la transformation de l'héritage ferrallitique est donc le changement de couleur (pâlisement du rouge, puis jaunissement). Cette variation traduit l'élimination de l'hématite des horizons B2. Dans la première partie, on a vu que de nombreux auteurs considèrent que les oxyhydroxydes de fer jouent un rôle essentiel dans le phénomène de microagrégation, ou plus exactement dans la stabilité de la structure microagrégée. Il est donc intéressant de se demander quelle conséquence cette diminution de la teneur en hématite peut avoir sur la structure des sols ferrallitiques.

II-1-3-2- Relation entre la teneur en oxydes de fer et la structure des sols de Yabone.

a- Relations fer-kaolinite : rappel

Boudeulle et Muller (1998) ont étudié les relations existant entre la kaolinite, la goethite et l'hématite dans un sol ferrallitique du Cameroun (toposéquence de Goyoum). A la suite de leurs observations (croissance de goethite et d'hématite sur des plaquettes de kaolinite, par exemple), ils ont proposé le schéma suivant : le fer substitué à l'intérieur des feuillets de kaolinite peut être le précurseur

de liaisons avec les oxydes de fer. Cambier et Picot (1988) ont montré qu'il s'agissait de liaisons véritables. Ces liaisons sont peu nombreuses, autrement dit, le pourcentage de fer impliqué est faible. En effet, Chauvel et al. (1976; sol ferrallitique de Moyenne Casamance) ont constaté que le gonflement potentiel était multiplié par 7,5 lorsque 0,3% de fer seulement était extrait (traitement Tamm) sur un total de 11,9%. La kaolinite a alors le comportement d'une kaolinite libre. Cette fraction joue donc un rôle actif dans l'agrégation. De plus le fer semble être sous une forme amorphe. Le fer restant ne joue donc aucun rôle (fer inactif) et se trouve soit en revêtement autour de la kaolinite (auquel il est lié par des liaisons faibles de type électrostatique; Boudelle et Muller, 1988) soit sous forme d'oxydes individualisés. La figure 5-11 résume cette division entre les oxydes de fer.

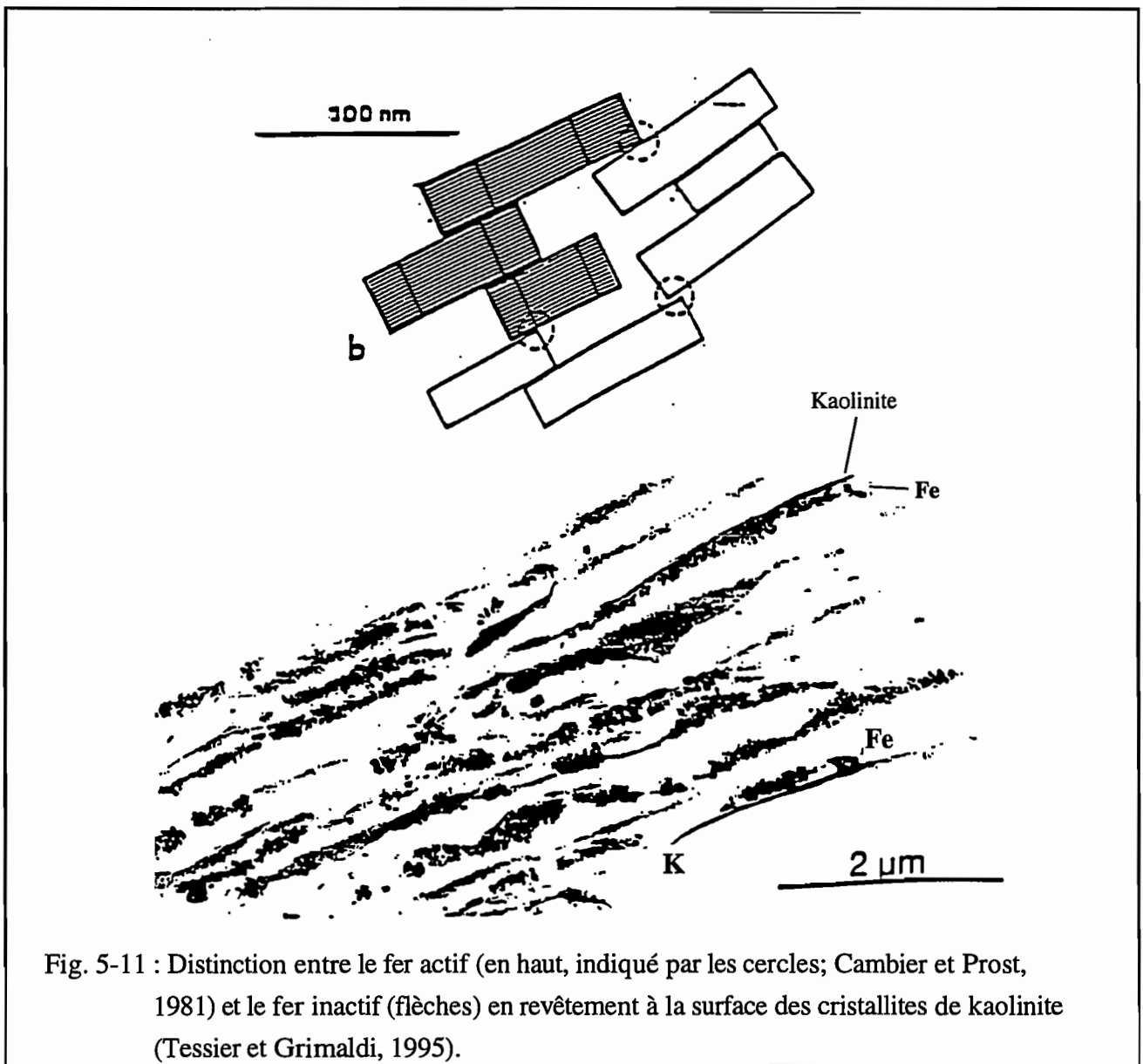


Fig. 5-11 : Distinction entre le fer actif (en haut, indiqué par les cercles; Cambier et Prost, 1981) et le fer inactif (flèches) en revêtement à la surface des cristallites de kaolinite (Tessier et Grimaldi, 1995).

Le fer actif se fixe sur les bords des cristallites de kaolinite (ou du moins en quelques endroits bien précis) alors que le fer inactif lié à la kaolinite se situe sur les faces basales des cristallites (Chauvel et al., 1976).

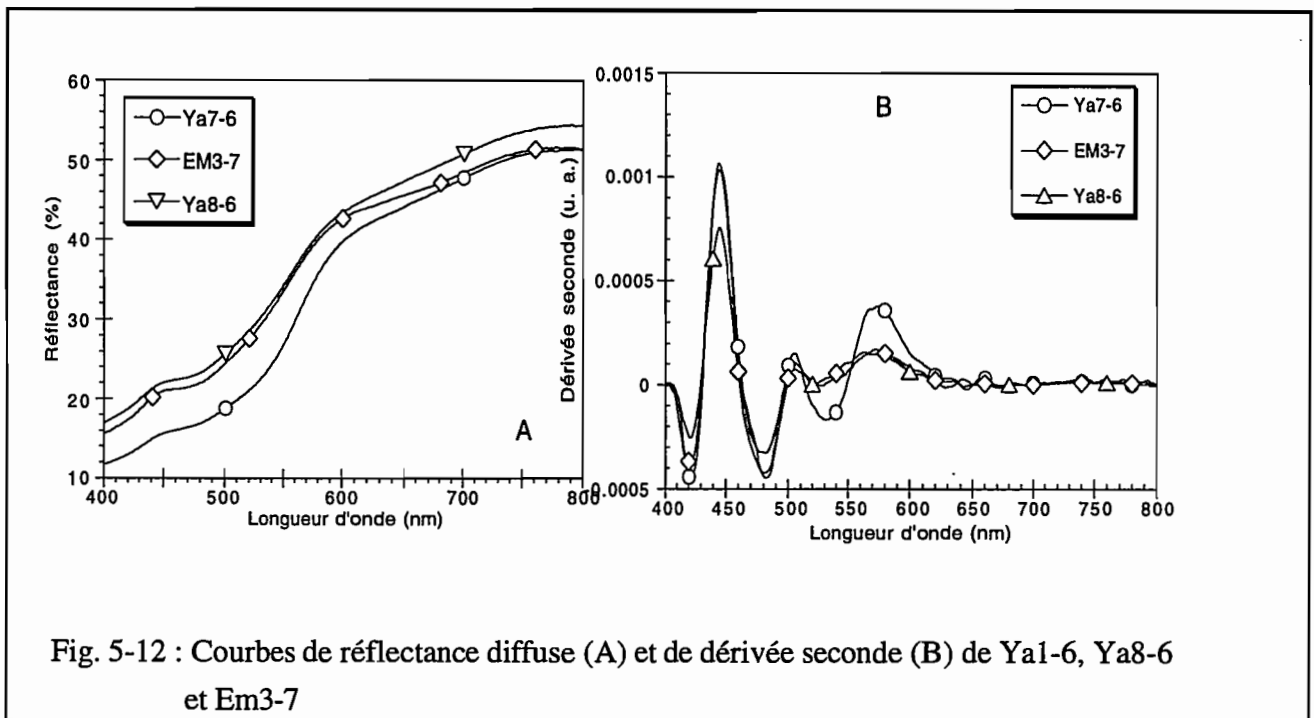
On a vu dans le deuxième chapitre que la phase ferrifère correspondant au fer actif est généralement assimilée à la ferrihydrite. Certains auteurs parlent aussi d'ions Fe^{3+} (Chauvel et al., 1976; Kaloga, 1990).

b- Hématite = fer actif ?

Les études de Kaloga (1990) et Colleuille (1993) montrent que la cause de la transformation d'un sol ferrallitique en sol ferrugineux est la destruction de la structure en agrégats. On a vu au chapitre 2 que l'agrégation était provoquée par des liaisons fer-kaolinite (d'où l'expression « complexe argile-fer »). D'après ces auteurs, la structure reste ferrallitique jusqu'au stade rouge jaune (Ya7-6). De Ya1-6 à Ya7-6, on a une déferruginisation des agrégats, mais le complexe n'est pas attaqué. A priori donc, la diminution de la teneur en hématite ne joue aucun rôle sur la modification de l'organisation du sol ferrallitique. D'un autre côté, Kaloga (1990) et Colleuille et al. (1994) sur les sols de Yabone, Chauvel (1977) en Moyenne Casamance ont montré que la destruction de la structure en agrégats était provoqué par la réactivation de la capacité de retrait/gonflement de la kaolinite. Jusqu'au stade rouge jaune, cette dernière est stable : elle vaut $\approx 0,5 \text{ cm}^3/\text{kg}$ (Colleuille, 1994). Pour le sol beige, sa valeur est multipliée par 3 : la kaolinite est réactivée.

Entre le stade rouge jaune et le stade beige, la teneur en hématite passe de 0,21 à 0,05 %, alors que la teneur en goethite diminue dans une moindre proportion (0,57 contre 0,35 %). si l'hématite favorise effectivement la stabilité des agrégats, on pourrait croire à priori qu'il existe une teneur minimale en hématite nécessaire au maintien de la structure microagrégée. Pour fixer les idées, cette teneur-seuil se situerait aux alentours de 1% d'hématite. Afin de vérifier ce postulat, on a déterminé les teneurs en hématite et goethite d'un sol jaune ferrallitique appartenant à la toposéquence d'Emaye (pour la localisation, se référer à la carte de la Basse-Casamance). Ces sols ont été étudiés notamment par Staimesse (1967). Il s'agit de véritables sols ferrallitiques bien qu'ils soient hydromorphes. Leur teneur en hématite est très faible (on ne la détecte pas en DRX). On a placé cet horizon avec les horizons rouge jaune et beige de Yabone (Fig. 5-12).

Les courbes de réflectance montrent que les bandes d'absorption de la goethite (650 et 470 nm) sont mieux exprimées pour EM3-7 que pour Ya7-6 (fig. 5-12A). Cela signifie que l'hématite contribue pour une moindre part aux valeurs de réflectance de Em3-7 par rapport à Ya7-6. Cela a pour conséquence que les valeurs de réflectance du sol jaune sont très proches de celles du sol beige ferrugineux (Ya8-6) à partir de 600 nm. Cette caractéristique se reproduit sur les courbes de dérivée seconde (fig. 5-12B).



Afin de mieux comprendre les différences existant entre ces 3 échantillons, on a mis leur composition minéralogique dans le tableau T5-2. Le sol jaune contient moins de quartz et plus de kaolinite que les sols de Yabone. On remarque également qu'il est plus riche en goéthite et que sa teneur en hématite est très proche de celle du sol ferrugineux.

	% Quartz	% Kaol.	% He	% Go
Ya7-6	74	23,4	0,21	0,57
Ya8-6	75,8	21,2	0,05	0,35
Em3-7	63,8	32,9	0,06	0,49

Tab. T5-2 : Analyses chimiques et teneur en oxydes de fer de Ya7-6, Ya8-6 et Em3-7.

On remarque donc que les teneurs en hématite du sol ferrugineux de Yabone et du sol ferrallitique d'Emaye sont quasiment les mêmes et pourtant ces 2 sols ont des structures complètement différentes. D'après Kaloga (communication personnelle), les sols ferrallitiques d'Emaye et de Yabone ont des caractéristiques identiques. **On ne peut donc pas lier la diminution de la teneur en hématite à la disparition de la structure microagrégée. A priori donc, l'hématite n'est pas une phase essentielle du fer actif.**

Par ailleurs, on peut supposer que la proportion de fer impliquée dans les liaisons avec la kaolinite est faible. En effet, dans le sol jaune, il subsiste moins de 0,6 % d'oxyhydroxydes de fer avec un pourcentage de kaolinite de 33 % contre 0,8 % et 23 % respectivement pour le sol rouge jaune. On rejoint ainsi les conclusions de Chauvel (1977), Cambier et Picot (1988) et Kaloga (1990).

II-2- Etude des horizons de surface

II-2-1- Introduction

Les horizons de surface de la toposéquence de Yabone ont une épaisseur de 10-15 cm. Il s'agit des horizons directement en contact avec l'atmosphère, dans lesquels la vie est fortement implantée. Ils sont donc riches en matière organique (M.O.). La teneur en M.O., maximale dans ces horizons, décroît ensuite avec la profondeur.

La M.O. possède 2 propriétés. Tout d'abord, elle assombrit la couleur des sols, et ensuite, elle joue un rôle dans leurs propriétés structurales.

On a mis en annexe quelques exemples montrant l'influence de la matière organique sur les signaux spectraux de kaolins et d'un profil de podzol. On a alors constaté que les spectres visibles sont fortement marqués par la matière organique. Celle-ci, en effet modifie les signaux des oxyhydroxydes de fer. Cette pour cette raison qu'il est d'usage de détruire la matière organique lorsque l'on veut étudier l'hématite et la goéthite. Cependant, si on veut transférer les résultats obtenus en laboratoire sur le terrain, il est nécessaire de prendre en compte tous les paramètres influant sur la réponse spectrale des sols, y compris la matière organique. Cette démarche est d'autant plus nécessaire que les capteurs satellitaires ne « voient » que la surface des sols. Les images résultantes reflètent alors la contribution de la matière organique.

De cette étude, il ressort que la compréhension de l'interaction entre la matière organique et la réflectance diffuse passe par (i), la caractérisation des diverses fractions composant la matière organique, (ii), l'étude des relations existant entre ces fractions et les constituants minéraux. Il s'agit donc de suivre la dynamique de la matière organique verticalement (à l'échelle d'un profil) voire latéralement (le long d'une toposéquence, par exemple).

Dans ce paragraphe, on s'attachera uniquement à répondre à la question suivante : la présence de matière organique empêche-t-elle toute étude des oxyhydroxydes de fer ? Malgré tout, on s'interrogera sur la dynamique de la matière organique des sols de Yabone.

II-2-1- Analyses chimiques et composition minéralogique

Les horizons de surface (s.l.) de Yabone ont des teneurs en carbone organique inférieures à 1 % comme le montrent les données ci-après.

	Ya 1	Ya 3	Ya 4	Ya 5	Ya 6	Ya 7	Ya 8
0-15 cm	0,742	0,567	0,618	0,803	0,494	0,577	0,824
15-25 cm	0,330	0,288	0,268	0,299	0,361	0,310	0,310
25-45 cm	0,247	0,258	0,268	0,288	0,278	0,300	0,250

Tab. T5-3 : Teneurs en carbone organique (%) des horizons de surface de Yabone

Les données sur les horizons de surface sont moins nombreuses que celles des horizons B2. Seul, l'horizon Ya7-1 (0-15 cm) bénéficie de la totalité, ce qui permet la comparaison avec l'horizon B2 correspondant (Ya7-6). L'horizon de surface contient plus de quartz (84 contre 74%), moins d'oxyhydroxydes de fer (0,356 contre 0,8%) et nettement moins de kaolinite (8 contre 23%). Ainsi, cet horizon de surface est marqué par un appauvrissement en fer et surtout en kaolinite par rapport à l'horizon B2. Cette caractéristique est commune à tous les horizons de surface des sols ferrallitiques (Boissezon, 1973; Muller, 1978).

II-2-2- Analyse spectrale

II-2-2-1- Réflectance diffuse

Malgré une faible concentration, la matière organique influe profondément les spectres de horizons de surfaces (fig. 5-13).

Si on compare les spectres de ces horizons avec ceux des horizons B2, on remarque que la variation globale entre 800 et 400 nm est beaucoup plus faible pour les horizons de surface (25 % contre 55 %). Cela est dû au fait que les bandes d'absorption des oxydes de fer (inflexion de la bande de transfert de charge vers 570 nm et bandes vers 480 nm) sont atténuées. D'un autre côté, si on se réfère aux spectres des différentes kaolinites des Charentes (annexe 4), on remarque que la matière organique est responsable de l'allure des spectres entre 800 et 600 nm. Entre 600 et 400 nm, même si leurs signaux sont atténués, les oxydes de fer impriment leur marque. Cela a pour conséquence que les horizons de surface se comportent différemment selon le domaine spectral considéré.

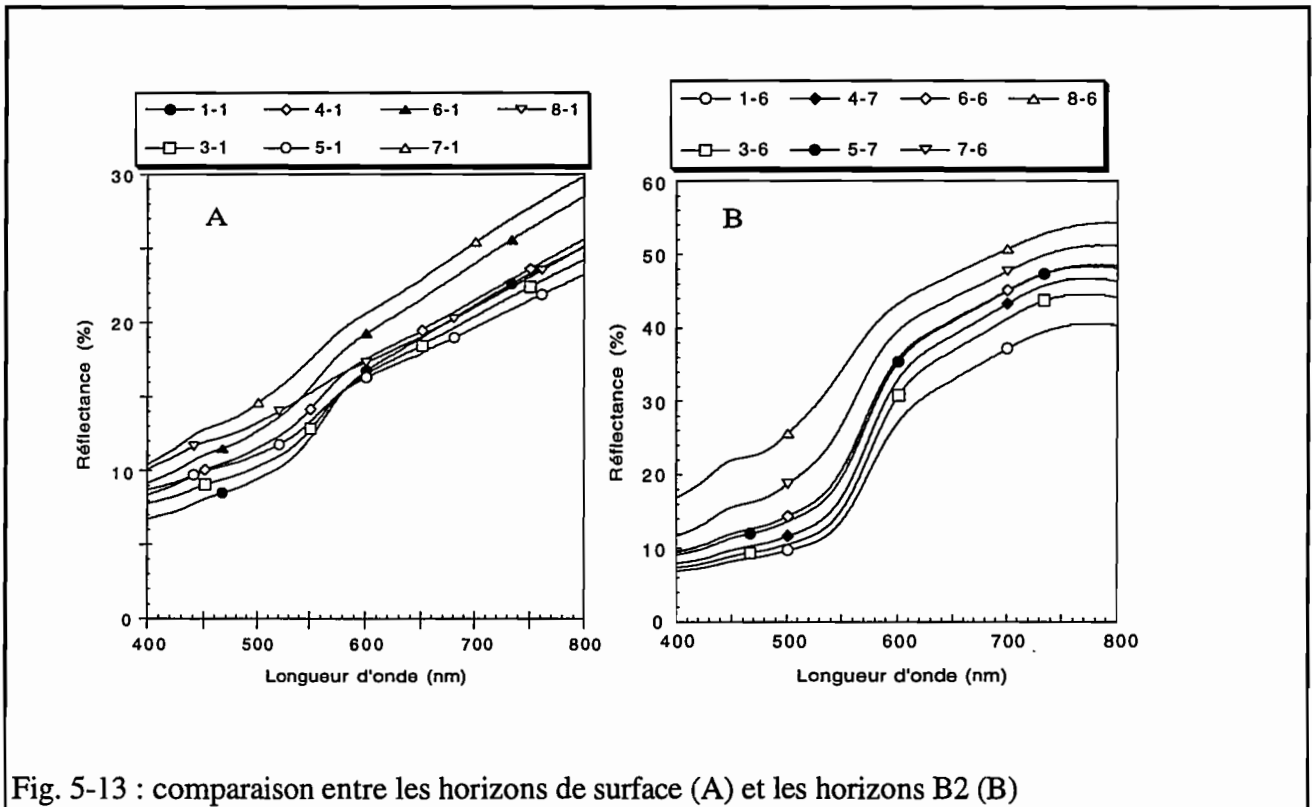


Fig. 5-13 : comparaison entre les horizons de surface (A) et les horizons B2 (B)

Ainsi, en prenant les valeurs de réflectance à 750 nm, on a la succession suivante :

Ya5-1 < Ya3-1 < Ya8-1 = Ya1-1 < Ya4-1 < Ya6-1 < Ya7-1. Ce classement n'est apparemment pas fonction de la teneur en carbone organique. Si maintenant on prend comme référence les valeurs de réflectance à 400 nm, on obtient ceci :

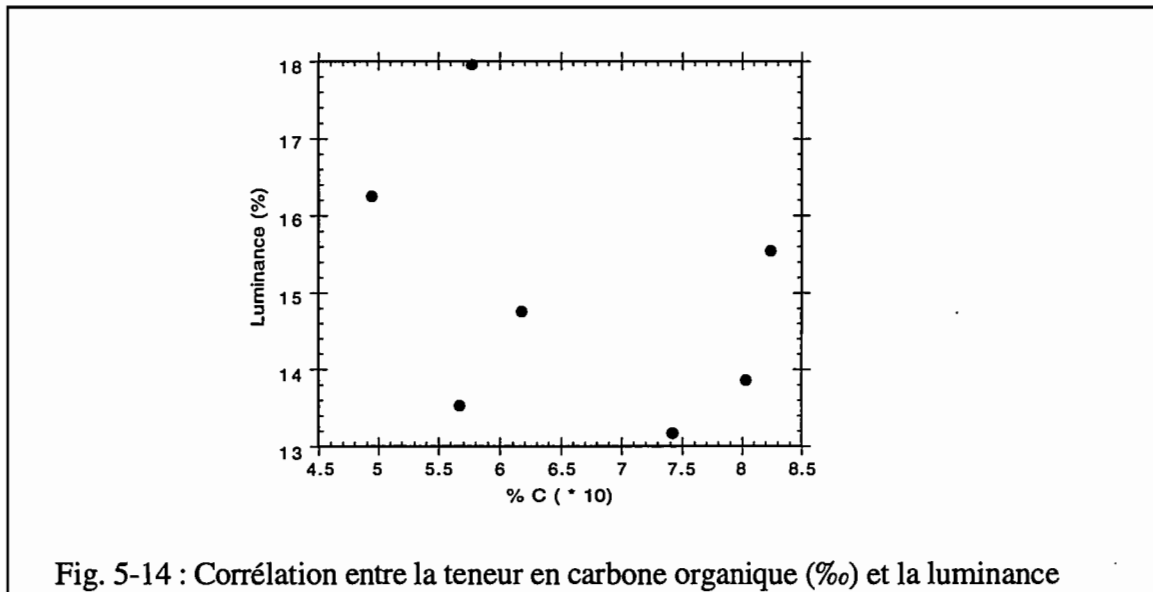
Ya1-1 < Ya3-1 < Ya4-1 < Ya5-1 < Ya6-1 < Ya8-1 < Ya7-1. Cette fois-ci, on retrouve l'ordre des horizons B2 (excepté pour Ya7 et Ya8).

Ce résultat est intéressant car il rejoint celui obtenu lors de la comparaison entre échantillons broyés et échantillons non broyés (Annexe). On avait remarqué alors, dans le domaine de transparence des oxydes de fer, par exemple à 750 nm, que le broyage provoquait une atténuation du contraste spectral entre les différents sols de la toposéquence. Par ailleurs, si on classait les sols par valeur croissante de la réflectance, on ne retrouvait pas exactement l'agencement des sols sur le terrain.

Puisque la présence de matière organique ou le broyage ne modifie pas ou très peu les valeurs de réflectance dans le domaine de forte absorption des oxydes de fer, cela signifie que le signal de la goethite et de l'hématite contribue pour une très large part au signal global des sols dans ce domaine spectral. Voilà pourquoi, sur les sols de Yabone, l'indice de rougeur de Madeira donne d'excellents résultats (voir plus loin) malgré le nombre important de paramètres qui théoriquement peuvent influencer sur les valeurs de réflectance (granulométrie, rugosité ou relief de la surface des sols, présence de kaolinite et de quartz, sans parler des paramètres techniques concernant les capteurs satellitaires).

II-2-2-2- Influence de la M.O. sur la couleur

On vient de voir que l'agencement des courbes de réflectance n'était apparemment pas lié à la teneur des différents sols. Cette observation est confirmée par l'absence de relation entre le taux de M.O. et la luminance (fig. 5-14).

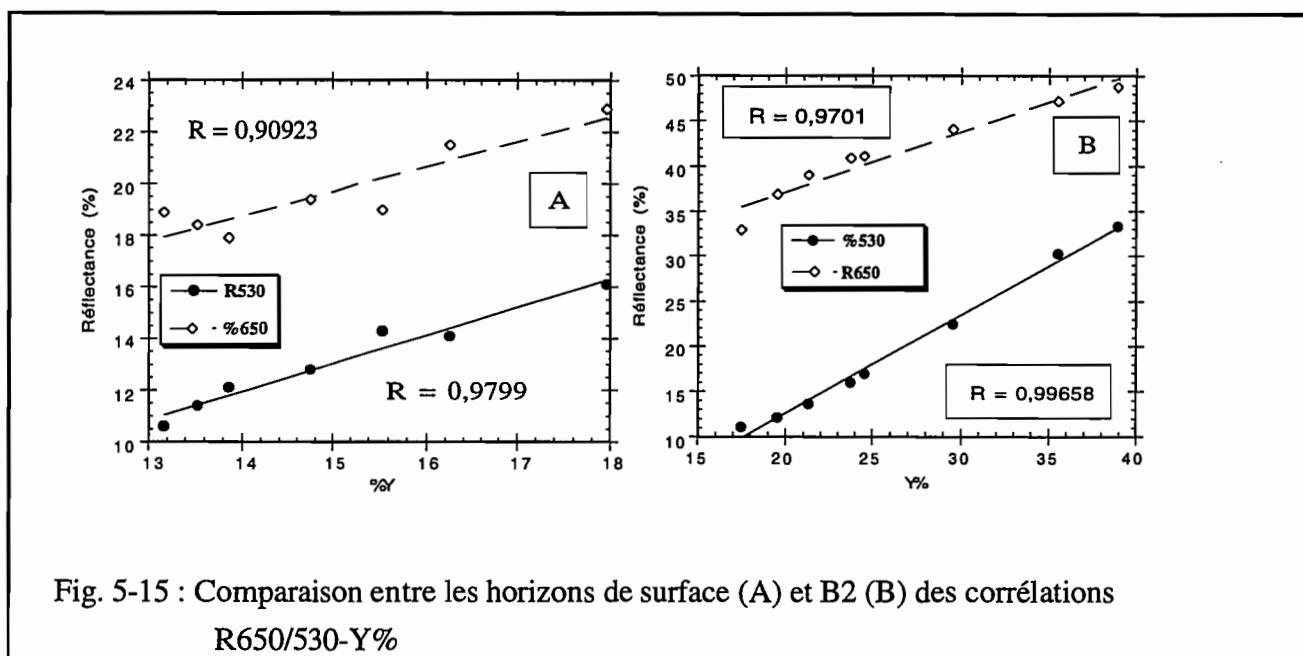


1

Pour vérifier l'importance de l'influence de la M.O., on a comparé les corrélations entre les valeurs de la réflectance à 650 (R650) et 530 nm (R530) et la luminance pour les horizons B2 et de surface (fig. 5-15).

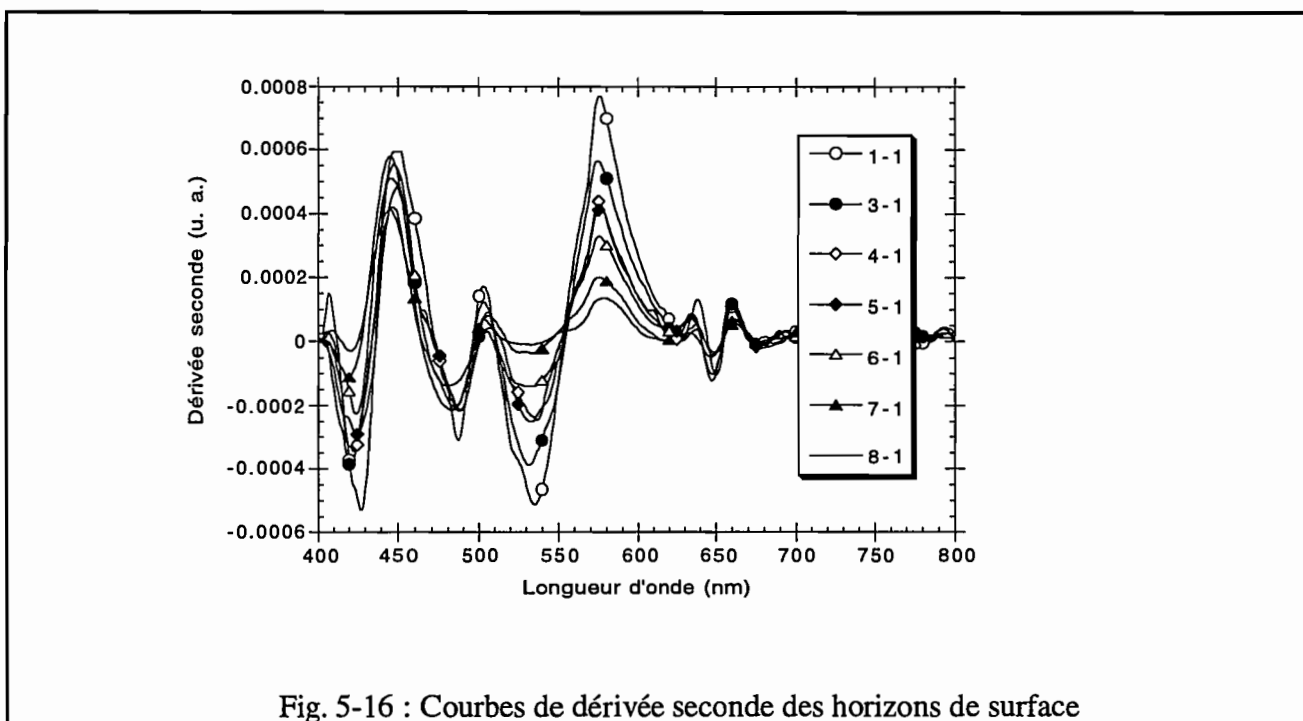
La présence de matières organiques diminue nettement la corrélation entre la luminance et R650 (domaine transparent aux oxydes de fer) et peu celle avec R530 (domaine d'absorption des oxydes de fer).

Il existe donc une sorte de compétition spectrale entre le fer et la matière organique dans le domaine d'absorption des oxydes de fer. Pour les sols de Yabone, la présence de matière organique ne masque pas le signal du fer. Les résultats présentés en annexe 4 ont montré que la teneur en matière organique ainsi que la nature des relations entre celle-ci et les autres constituants influençaient les spectres de réflectance des sols. Il serait donc intéressant d'en connaître davantage sur ces matières organiques.



II-2-2-3- dérivée seconde.

Pour A3, les horizons de surface (fig.5-16) présentent la même succession que les horizons de référence. L'amplitude de la bande à 420 nm (A1) diminue des sols rouges au sol beige. Cela constitue une différence importante avec les horizons B2. Dans les horizons de surface, on a donc à la fois élimination de la goethite et de l'hématite.



II-2-2-4- Teneurs en oxyhydroxydes de fer

La figure 5-17 compare les teneurs en hématite et goethite des horizons de surface avec celles des horizons B2.

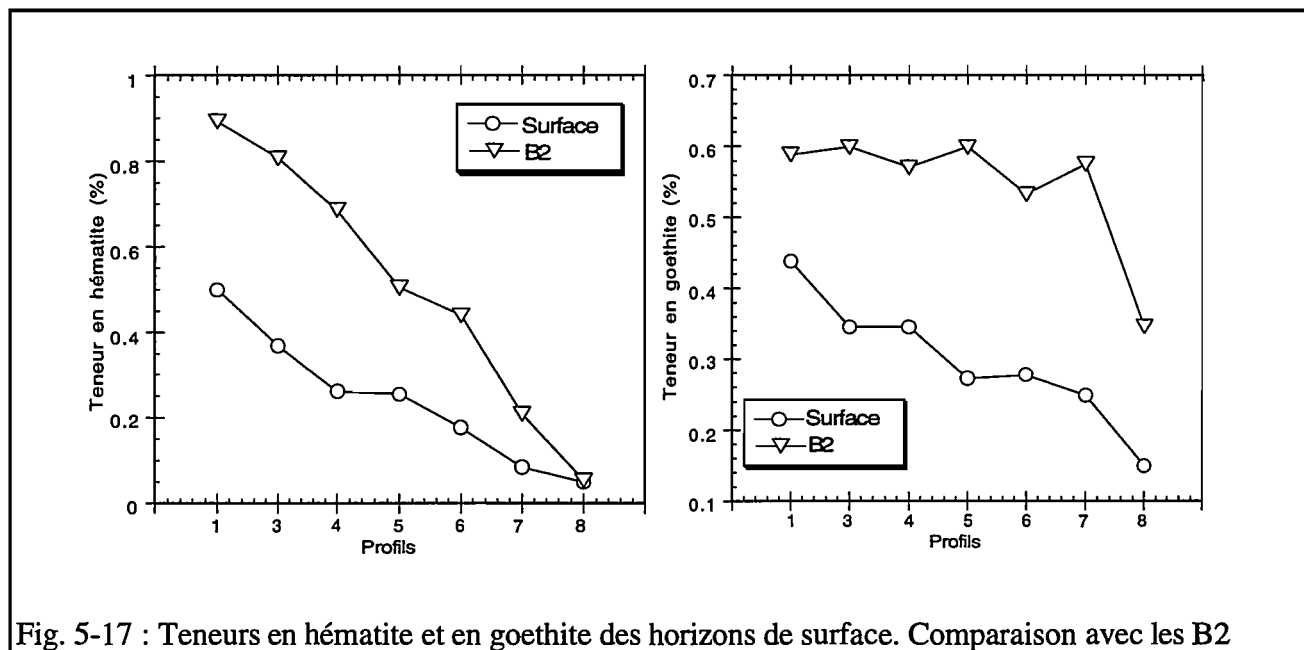


Fig. 5-17 : Teneurs en hématite et en goéthite des horizons de surface. Comparaison avec les B2

Les teneurs en oxyhydroxydes de fer sont plus faibles en surface. Ainsi, pour le stade rouge ferrallitique typique (profil Ya1), on a 0,5 % d'hématite contre 0,9 % en Ya1-6, et 0,4 % de goéthite contre 0,6 %. On a donc un appauvrissement en hématite et en goéthite des horizons superficiels.

Les teneurs en hématite diminuent de 90 % entre le stade rouge ferrallitique et le stade beige ferrugineux en surface contre 94 % en profondeur. La perte en hématite est donc comparable dans les 2 cas. En revanche, pour la goéthite, la diminution est plus importante en surface (65 %) qu'en profondeur (40%). De plus, le départ de la goéthite s'effectue dès le profil rouge aval en surface alors que la goéthite se maintient à peu près jusqu'au stade rouge jaune. On peut donc considérer que le mécanisme responsable de la diminution des oxyhydroxydes de fer est plus efficace en surface qu'en profondeur.

II-2-3- Discussion

II-2-3-1- Relations entre les paramètres colorimétriques et de dérivée seconde

a- Valeurs de la réflectance à 530 nm

La réflectance à 530 nm reste fortement corrélée au rapport Go/Go+He ainsi qu'à la teneur en hématite, bien que le coefficient de corrélation diminue par rapport aux horizons profonds.

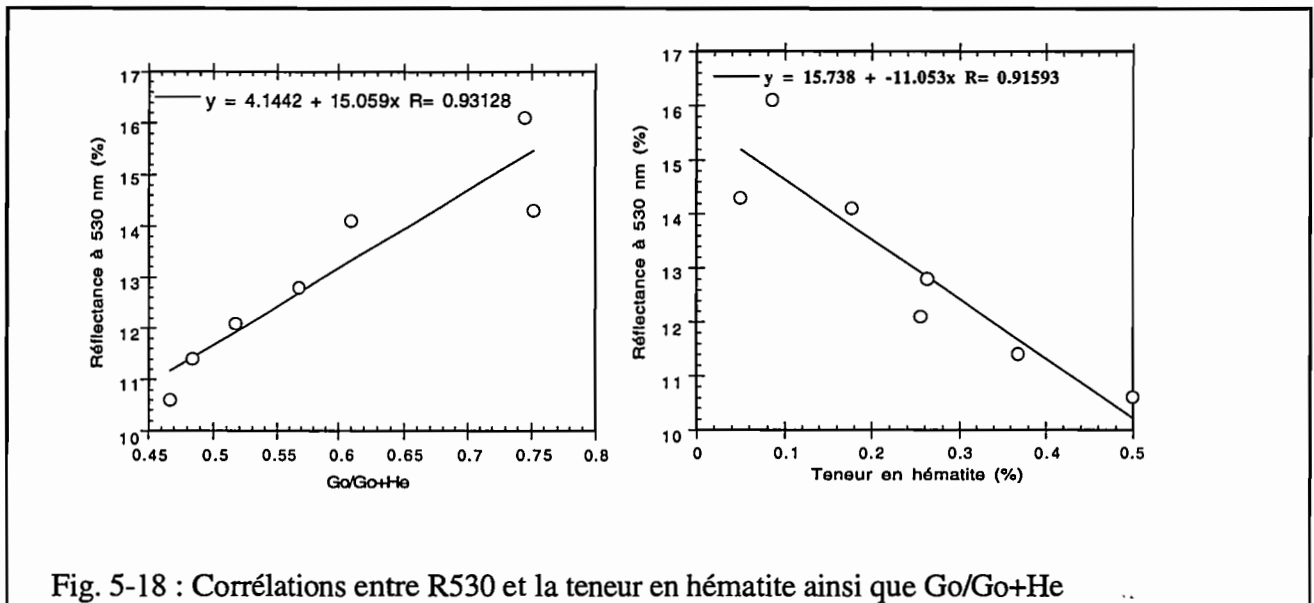


Fig. 5-18 : Corrélations entre R530 et la teneur en hématite ainsi que Go/Go+He

Pour des sols contenant moins de 1 % de matières organiques, les valeurs de réflectance à 530 nm permettent donc a priori une étude comparative des teneurs en hématite ou du rapport goethite/goethite + hématite

b- A3 et A1/A1+A3

Madeira (1991) a établi que l'indice de rougeur était sensible à la présence de matière organique, alors que la longueur d'onde dominante y était indifférente. Les résultats sur la toposéquence confirme en partie les données de Madeira (fig. 5-19).

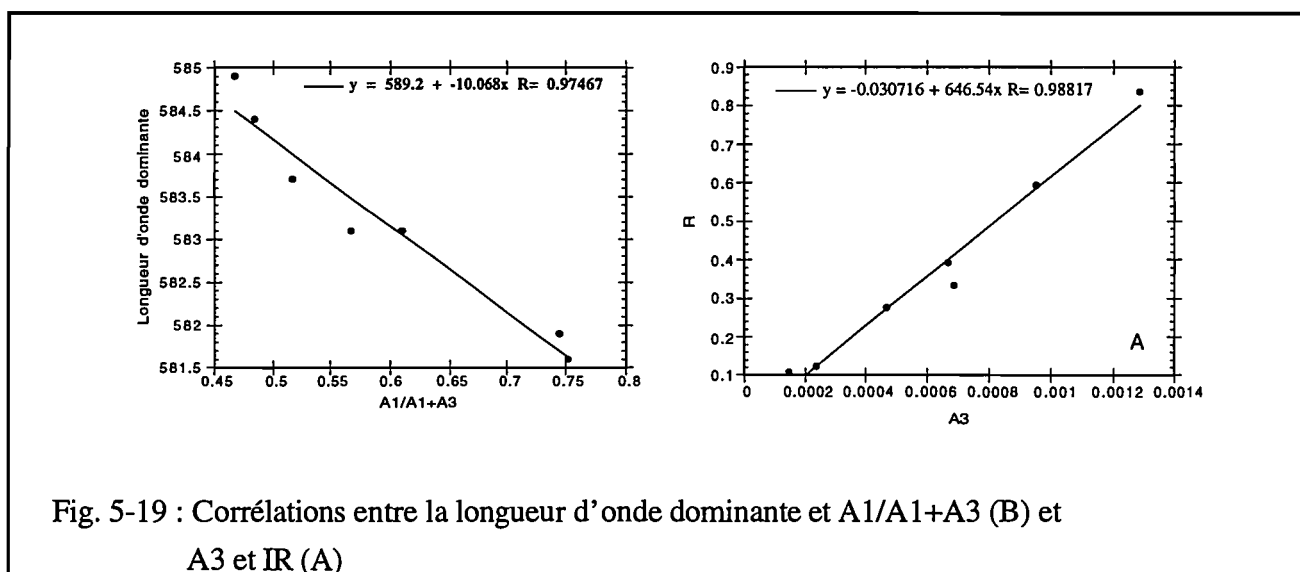


Fig. 5-19 : Corrélations entre la longueur d'onde dominante et A1/A1+A3 (B) et A3 et IR (A)

Pour les horizons de surface, les corrélations sont très bonnes entre d'une part A1/A1+A3 (fig. 5-19B) et la longueur d'onde dominante (A) et d'autre part A3 et IR (fig.5-19A). Elles sont quasiment les mêmes que pour les horizons B2 (0,975 contre 0,992 et 0,988 contre 0,989, respectivement).

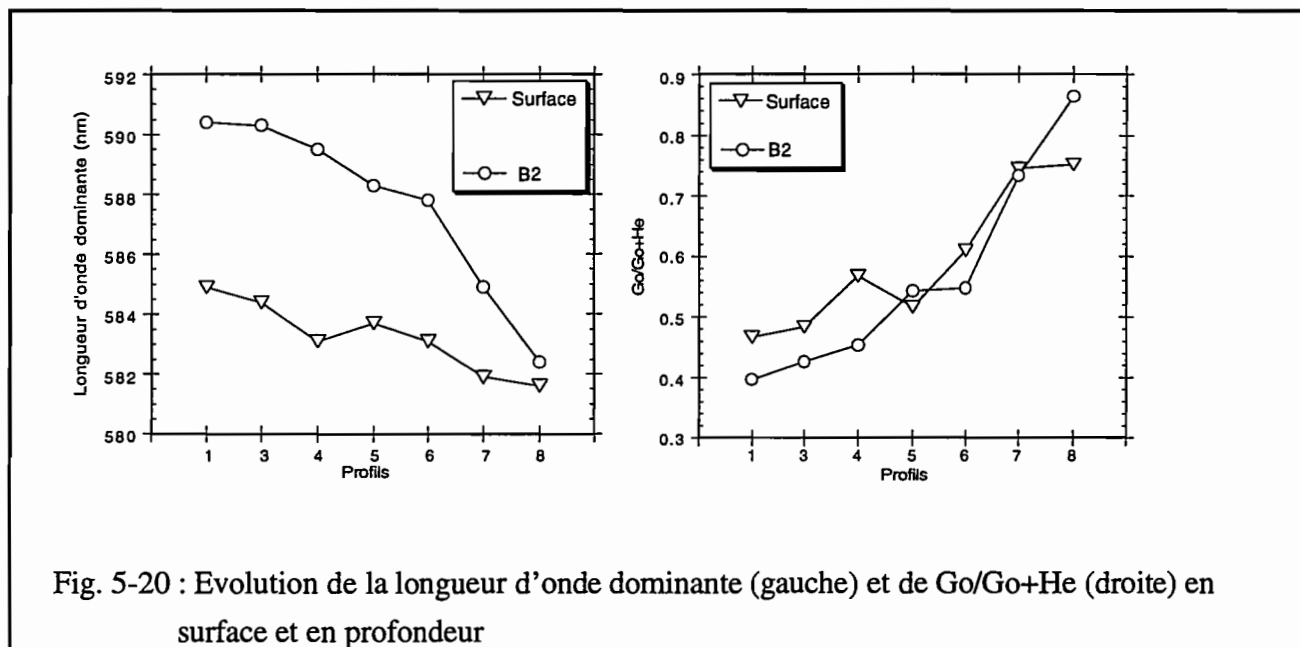
La contradiction partielle avec les données de Madeira (1991) est apparente. En effet, pour son étude, il a utilisé des sols d'origines diverses et à teneurs en matière organique variées (0,07 < %C < 3,61). A Yabone, les sols appartiennent à une même toposéquence et ont des teneurs en carbone organique inférieures à 1%. Or, sur des mélanges contenant moins de 3% de carbone organique, Curran et al. (1990) ont établi que le facteur influençant le plus la couleur est la composition des constituants inorganiques. C'est pourquoi, **pour les horizons de surface de Yabone, le rapport hématite/hématite+goethite et la teneur en hématite sont corrélés aux paramètres colorimétriques (longueur d'onde dominante et IR, respectivement).**

c- Evolution de la couleur en surface de la toposéquence.

Comparaison avec les horizons B2

La longueur d'onde dominante présente une évolution comparable en surface et en profondeur (fig. 5-20). Cependant la diminution est moins nette en surface (3,3 nm contre 8 nm en profondeur). Cela est dû au fait que les matières organiques colore également les sols. On vérifie ainsi que les matières organiques atténuent la contribution de la goethite et de l'hématite à la coloration des sols. Dans le même temps, les horizons de surfaces sont plus riches en goethite que les horizons B2, excepté pour les horizons rouge jaune (Ya7-1) et surtout beige (Ya8-1). Par ailleurs, l'horizon Ya6-1 présente un léger enrichissement en hématite (diminution du rapport goethite/goethite + hématite). Malgré tout, les proportions relatives en oxyhydroxydes de fer des horizons superficiels et de profondeur sont proches. L'évolution le long de la toposéquence des oxyhydroxydes de fer (proportion) est donc

semblable en surface et en profondeur. De ce fait, on différencie mieux les différents stades qu'avec le paramètre longueur d'onde dominante.



II-2-3-2- Influence de la matière organique sur la stabilité du complexe kaolinite-fer

Dans son étude de la toposéquence de Yabone, Kaloga (1990) a montré que la structure ferrallitique est attaquée à la fois en profondeur (par hydromorphie) et en surface (par la matière organique).

On a vu dans le paragraphe précédent, que de l'amont (sol rouge) vers l'aval (sol beige), l'hydromorphie remonte. Ainsi, absente des horizons B2 rouge, elle commence à laisser des traces à partir de 2 m de profondeur pour le profil rouge de transition (Ya6). Au niveau du profil Ya8, elle est marquée à 1 m sous la surface (Ya8-6). Entre les stades rouge jaune et beige, l'intensification de l'hydromorphie provoque la rupture des liaisons du complexe kaolinite-fer. Pour les horizons de surface, il s'agit de comprendre les interactions entre ce complexe et la matière organique.

Dans les sols, les 2 principaux constituants impliqués dans le phénomène d'agrégation sont les oxyhydroxydes de fer et la matière organique. On a discuté des modalités de l'agrégation dans le cas des oxyhydroxydes. En ce qui concerne la matière organique, les études sont très nombreuses (Schnitzer, 1991, par exemple).

a- La matière organique et le phénomène d'agrégation

La matière organique est un mélange de :

- * résidus de plantes et d'animaux à différents degrés de décomposition,
- * substances issues des produits de cette dégradation. Celles-ci peuvent être de nature chimique ou microbiologique.

On voit donc que les matières organiques sont très variées. Pour simplifier, Schnitzer (1991) propose de les regrouper en 2 catégories, les substances nonhumiques (SNH) et les substances humiques (SH). Les SH sont des composés amorphes et constituent la majeure partie de la M.O. des sols (65%). Elles sont responsables de la couleur sombre des horizons de surface et ont une masse moléculaire élevée. Elles sont relativement résistantes à la dégradation chimique et biologique. Les SNH au contraire, ont une durée de vie courte car elles sont plus facilement dégradées. Il s'agit de composés identifiables comme des protéines (10%), des graisses (15%) ou des sucres (10%).

D'une façon générale, la M.O. favorise l'aération du sol, la circulation et la rétention de l'eau. Cependant, certaines composantes sont plus efficaces que d'autres. Ainsi, les polysaccharides (sucres), issus de résidus de plantes et d'animaux, de produits microbiens. De nombreux travaux (Chenu et al., 1987; Chenu, 1989 ou Chenu et Guérif, 1991) ont porté sur les relations existant entre la kaolinite et un analogue de polysaccharides de sol, le scléroglycane. Ces auteurs ont mis en évidence que le scléroglycane établissait des ponts entre les particules de kaolinite, provoquant ainsi la formation d'un réseau organo-minéral. Dans une telle structure, les indices de vide et d'eau sont plus élevés et la stabilité face à l'humectation est plus grande. Cette action est favorisée par des épisodes de dessiccation. Dorioz et Robert (1987) soulignent cependant que dans un sol, le domaine d'action des êtres vivants est plus large que dans les systèmes expérimentaux, ce qui expliquerait l'effet structurant de telles substances dans des conditions à priori peu favorables : argiles peu réactives (kaolinite, par exemple) et régimes hydriques peu contrastés (domaine équatorial).

D'autres composés sont reconnus pour avoir également une influence sur la la stabilité structurale des sols. On peut citer par exemple les paraffines (Jambu et al., 1978) ou les substances humiques (Schnitzer, 1991).

Remarque :

L'action des composés humiques est cependant variée : s'ils peuvent s'adsorber à la surface des argiles ou entre les feuillets et ainsi participer à une bonne structure, ils peuvent également dissoudre les minéraux, former des complexes solubles ou insolubles à l'eau.

b- Dynamique de la matière organique dans les sols tropicaux

Feller et al. (1991b) divisent la matière organique des sols ferrallitiques en 3 catégories granulométriques (à partir de la terre fine) :

- * entre 2000 μm et 20 μm : on trouve des débris végétaux associés aux sables et limons grossiers minéraux,

- * entre 20 μm et 2 μm : la M.O. est constituée de débris végétaux et fongiques associés aux limons fins minéraux et à des agrégats organo-minéraux très stables,

- * en dessous de 2 μm : on a des microagrégats organo-minéraux avec une M.O. à caractère amorphe prononcé (substances humiques).

Par ailleurs, selon Bartoli et al. (1988b), qui ont étudié 3 classes d'agrégats (< 2, 2-20 et 2 -200 μm) de différents sols, la teneur en carbone organique est inversement proportionnelle à la taille des agrégats. Les échantillons utilisés pour cette étude ont une granulométrie inférieure à 100 μm . Ils comprennent donc la très grande partie de la matière organique et de plus, la totalité des agrégats organo-minéraux.

Feller et al. (1991a), montre que pour la fraction 20-2 μm et surtout pour la fraction inférieure à 2 μm , la teneur en M.O. augmente avec la teneur en argile. Ainsi, les sols argileux contiennent plus de M.O. que les sols argilo-sableux.

c- Application à l'agronomie

Cette distribution a une grande importance pour la mise en culture. En effet, Cerri et al. (1985), en milieu tropical, ont montré par mesure au ^{13}C de la M.O. que la M.O. associée aux sables se renouvelle beaucoup plus vite que la M.O. de la fraction argilo-limoneuse (minéralisation plus rapide). Dans un sol sableux, le stock organique est situé principalement dans la fraction grossière. Pendant la mise en culture de tels sols, il est donc nécessaire de maintenir constant le volume de débris végétaux afin d'assurer un bon fonctionnement biogéochimique du sol (Feller et al., 1991a). En Afrique de l'ouest, les sols ont une texture sableuse à argilo-sableuse. Pour la toposéquence de Yabone, les horizons de surface (0-40 cm de profondeur) ont une texture sableuse, puis sablo-argileuse (Kaloga, 1990). Il est donc vital pour l'agriculture de ces régions de respecter le plus possible cette condition, malgré les contraintes démographique (les jachères de longue durée ne sont plus possibles) ou énergétique (utilisation des débris végétaux comme combustible). Feller et al. (1993), à la suite de ces résultats montrent l'importance de la fraction « débris végétaux » dans la nutrition des végétaux sur sols à texture grossière et la fraction « organo-argileuse » pour les cultures sur sols à texture fine.

d- Bilan

Roose (1980) a montré qu'en milieu ferrallitique, l'apport de débris végétaux est considérable (7 à 15 t/an). La décomposition des litières est rapide, mais dans les régions à saison sèche peu marquée, l'humification est faible. Il se forme alors beaucoup de produits complexants solubles (Dabin, 1981). Cela provoque le départ du fer vers l'horizon B2, mais pas de l'aluminium, en tout cas sous les climats modérément humides (Duchaufour, 1983). Dans ce cas, la kaolinite est évacuée latéralement ou alors se dépose à très grande profondeur et de façon diffuse (Roose, 1980). La toposéquence de Yabone se situe sous un climat à saison sèche assez marquée, il se forme donc moins de produits acides. Néanmoins, les horizons de surface sont appauvris fortement en kaolinite et le fer, mobilisé, s'accumule dans la nappe. On a vu que la teneur en kaolinite de Ya7-1 était de 8%. Pour savoir ce qu'il en est des autres, on a mesuré leurs spectres dans le proche infrarouge et on a comparé avec les horizons B2 (fig. 5-21). Tout d'abord, la matière organique influence beaucoup l'allure des spectres de Ya1-1 (fig.5-21A) et de Ya8-1 (fig. 5-21B). On observe une décroissance des valeurs de réflectance dès 1800 nm environ. Si on se réfère aux résultats de l'annexe, on peut supposer qu'une partie de la M.O. est distincte de la kaolinite (ce qui semble en contradiction avec ce que l'on vient de dire). Cette supposition demande donc à être confirmée (ou invalidée) par des études de microscopie. Ensuite, l'amplitude de la bande de la kaolinite vers 1410 nm est beaucoup faible pour les horizons de surface que pour les horizons B2. Cela illustre bien l'appauvrissement en kaolinites des horizons superficiels.

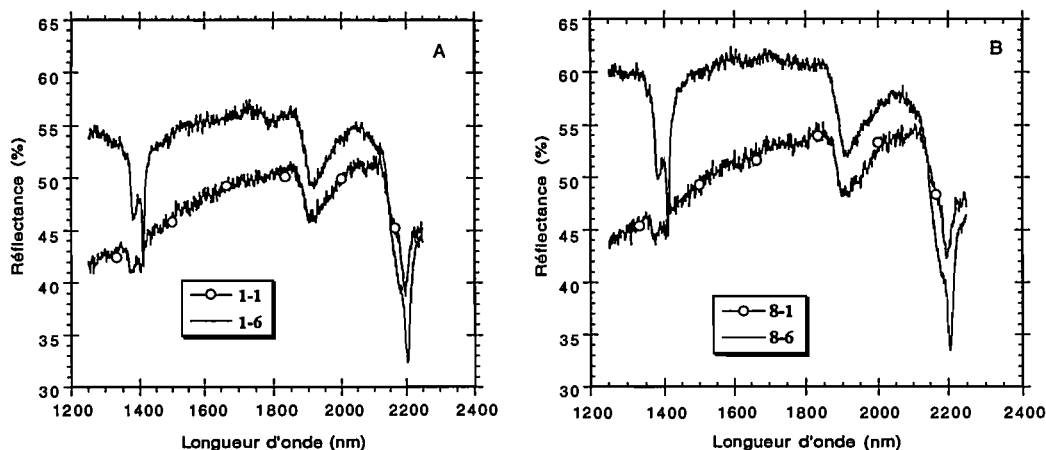


Fig. 5-21 : Comparaison entre les spectres des horizons de surface et les horizons B2 pour les profils 1 et 8

Dans les sols, la fraction de la M.O. la plus importante est constituée par les substances humiques. Comme elle est étroitement liée à la fraction argileuse, elle exerce une forte action sur la kaolinite et les oxyhydroxydes de fer. Cependant, comme on trouve encore des oxydes et que la relation entre teneur en oxyhydroxydes et longueur d'onde dominante est la même en surface qu'en B2, on peut supposer qu'il reste des oxydes associés à la kaolinite. On aurait donc à la fois des complexes kaolinite-fer et kaolinite-M.O.

II-3- Conclusion

Avec l'étude des variations latérales des teneurs en oxyhydroxydes de fer en surface et en profondeur, on peut mettre en avant quelques points :

* La transformation de l'héritage ferrallitique s'accompagne d'une diminution de la teneur en hématite, aussi bien en surface qu'en profondeur. En revanche la goethite est plus stable dans les horizons B2 que dans les horizons superficiels. Elle se maintient en effet jusqu'au stade rouge jaune (Ya7-6).

* Les teneurs en hématite, goethite et kaolinite sont plus faibles en surface, dès le stade rouge ferrallitique typique (Ya1-1). Il faut y voir l'influence de la matière organique car celle-ci s'attaque au complexe kaolinite-fer. La structure microagrégée est donc détruite, la kaolinite et le fer migrent en partie en profondeur.

* Pour les horizons B2, le passage de la structure ferrallitique à la structure ferrugineuse tropicale s'effectue entre les stades rouge jaune (Ya7-6) et beige (Ya8-6). L'effondrement de la microstructure ferrallitique est provoquée par une augmentation de l'hydromorphie. En effet, elle s'accompagne d'une augmentation du caractère réducteur du milieu, ce qui se traduit par la transformation du fer actif (fer participant au complexe kaolinite-fer) Fe^{3+} en Fe^{2+} . Cependant, le sol jaune de la toposéquence d'Emaye possède une structure ferrallitique alors qu'il est hydromorphe. Des données complémentaires sur les caractérisations des solutions du sols sont donc indispensables pour comprendre cette différence de comportement (nature des fluides, temps de contact avec les constituants du sols, ...).

* L'existence d'une excellente corrélation linéaire entre les paramètres colorimétriques et les teneurs en oxyhydroxydes de fer montre que l'on peut utiliser la télédétection pour cartographier les sols de Basse-Casamance. Des travaux préliminaires abondent d'ailleurs dans ce sens (Kaloga, comm. pers.).

III- VARIATIONS VERTICALES DES TENEURS EN OXYHYDROXYDES DE FER

III-1- Profil Ya1 (stade rouge ferrallitique typique)

III-1-1- Domaine du proche infrarouge (800-2400 nm)

Dans le chapitre 3, on a vu que le domaine du proche infrarouge permet l'étude des kaolinites (pics vers 2200 et 1410 nm). On vient de voir que la teneur en kaolinite diminue avec l'augmentation de la teneur en matière organique ($\approx 8\%$ dans l'horizon de surface A1 contre 19% en Ya1-6).

En général, l'intensité des bandes d'absorption d'un minéral est liée à la teneur en ce minéral. D'autres paramètres, comme la taille peuvent également intervenir.

On vérifie sur la figure 5-22 que les pics de la kaolinite (surtout celui vers 1410 nm) augmentent de la surface vers la profondeur, traduisant ainsi une plus forte teneur en kaolinite.

De plus, dans le doublet vers 1410 nm, le pic interne (vers les grandes longueurs d'onde) est beaucoup plus accentué dans B2 que dans les autres horizons. Ce phénomène est peut-être dû à une différence de cristallinité ou de taille. Il existe des indices dans le moyen infrarouge qui permettent de déterminer le degré de cristallinité, par exemple, mais ces indices n'ont pas été encore transposés au proche infrarouge.

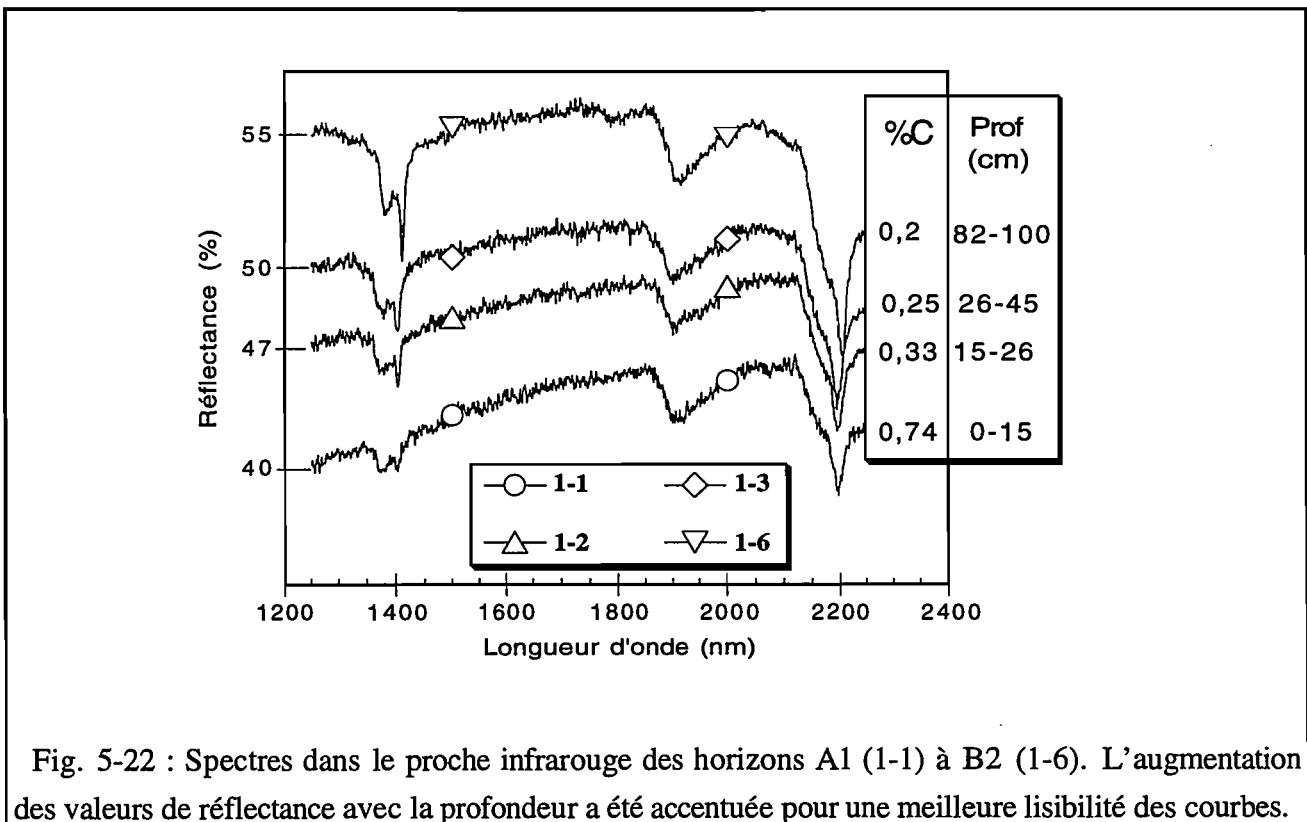


Fig. 5-22 : Spectres dans le proche infrarouge des horizons A1 (1-1) à B2 (1-6). L'augmentation des valeurs de réflectance avec la profondeur a été accentuée pour une meilleure lisibilité des courbes.

On a donc, d'un point de vue qualitatif, **une augmentation de la teneur en kaolinite avec la profondeur, accompagnée d'une plus grande cristallinité.**

On peut également constater que les valeurs de réflectance augmentent avec la diminution de la teneur en carbone organique. De même, la matière organique modifie l'allure générale des spectres de réflectance. Par exemple, si l'on excepte les pics situés vers 1410 nm, on remarque que les valeurs de réflectance diminuent de 1850 à 1250 nm en présence de matière organique. Quand la teneur en carbone atteint 0,2 %, l'influence de la kaolinite devient exclusive.

Des informations supplémentaires sur les relations entre la matière organique et les valeurs de réflectance diffuse sont fournies en Annexe 4

III-1-2- Domaine du visible (400-800 nm)

III-1-2-1- Réflectance diffuse

L'influence de la matière organique se fait également ressentir dans le domaine du visible. A 750 nm par exemple (hors champ d'absorption des oxyhydroxydes de fer), les différents horizons se distinguent nettement depuis la surface jusqu'à l'horizon B2 (Ya1-6, 1 m de profondeur), (fig. 5-23A). Les valeurs de réflectance des horizons plus profonds sont très proches les unes des autres (fig. 5-23B). Cela signifie que la teneur en M.O. des horizons profonds est très faible (ou nulle). Comme pour le proche infrarouge, les valeurs de réflectance sont conditionnées par les teneurs en kaolinite et en M.O. On comprend alors que jusqu'en B2, le niveau de réflectance augmente d'un horizon à l'autre. En Ya1-6, la teneur en kaolinite est de 19% environ, alors qu'en Ya1-9 et Ya1-12 (2,7 et 5 m de profondeur, respectivement), elle s'élève respectivement à 22 et 26 %. On rappelle que Ya1-6, ..., Ya1-12 sont différents niveaux de l'horizon B2.

L'influence spectrale de la M.O. peut se voir jusqu'à Ya1-4 (50 cm, \approx 0,2% de carbone organique).

Dans le domaine d'absorption des oxyhydroxydes de fer, en revanche, les horizons du profil se confondent. On a quasiment les mêmes valeurs de réflectance pour l'horizon de surface A1 (0-15cm) que pour B2, bien que A1 contienne moitié moins d'oxydes (0,6 contre 1,2 %). Cela confirme qu'**en présence de matière organique, l'étude des oxyhydroxydes de fer, directement sur les spectres de réflectance diffuse, est impossible** (Madeira, 1991).

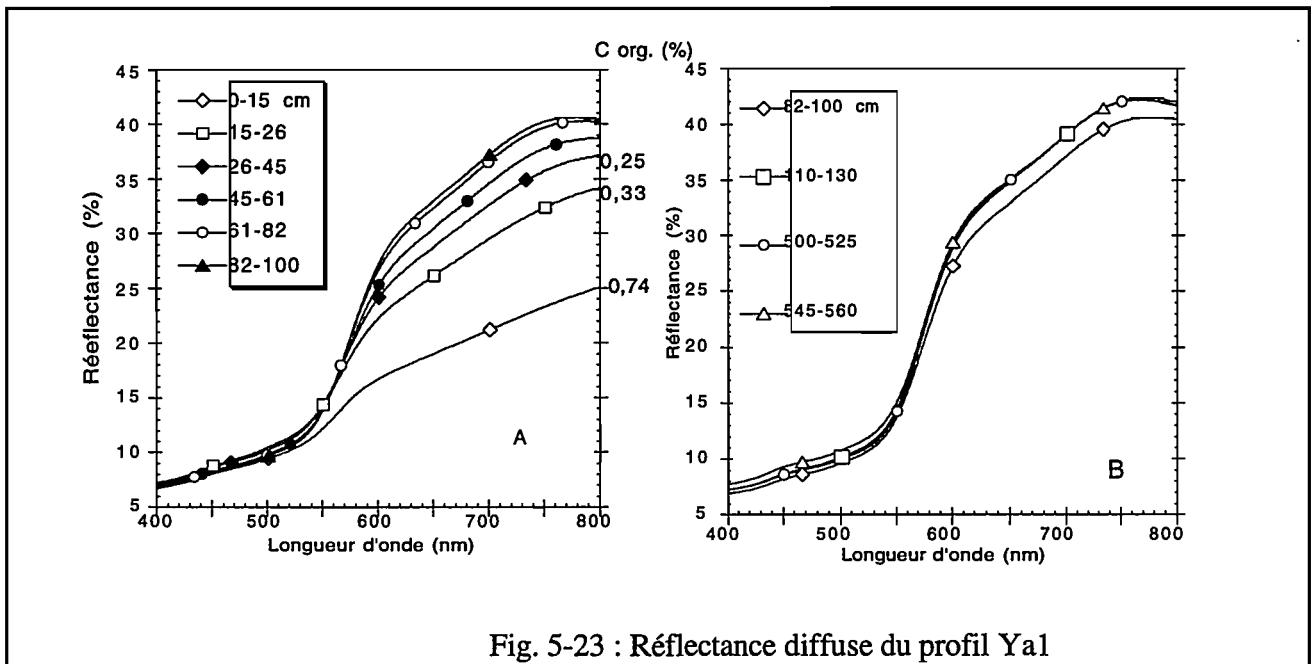


Fig. 5-23 : Réflectance diffuse du profil Ya1

Courbes de dérivée seconde du profil Ya1
(de A1 à B2)

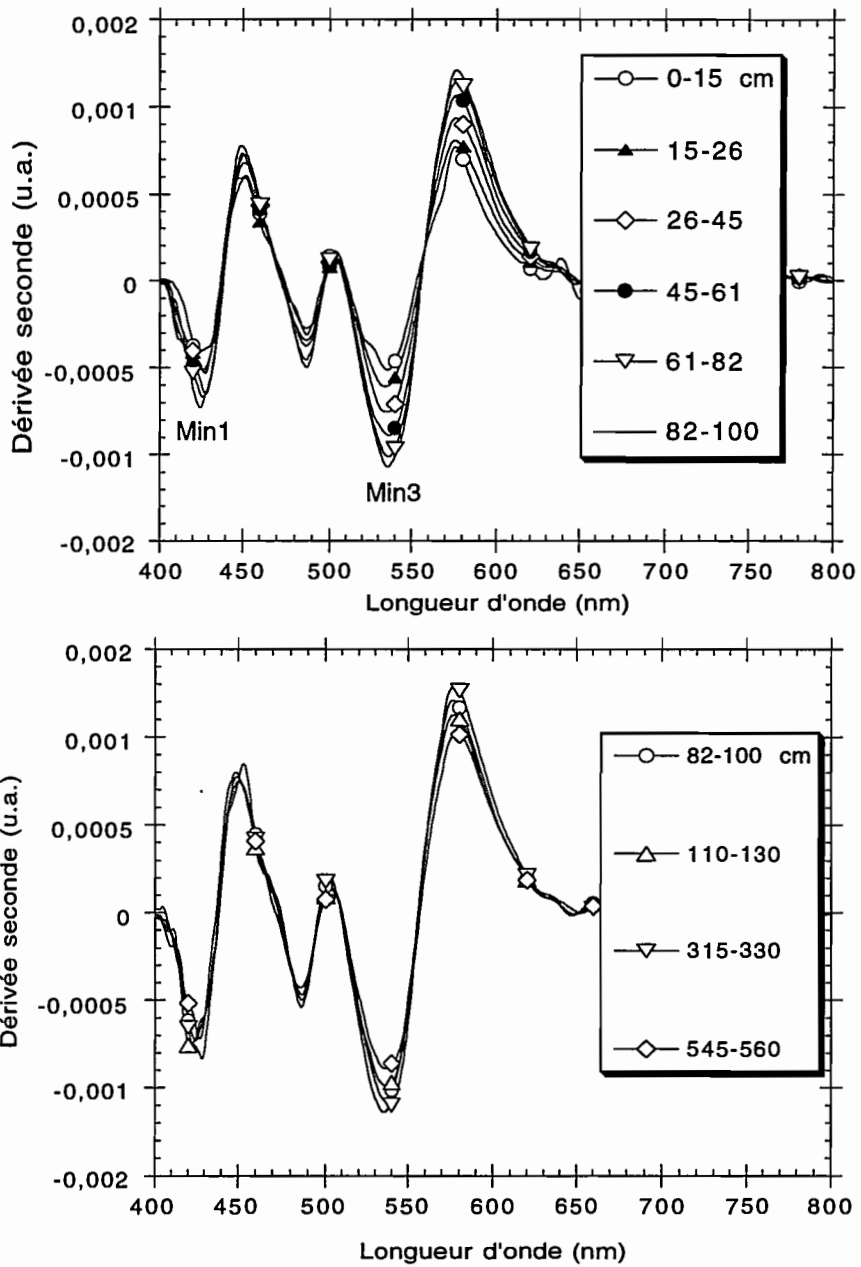


Fig. 5-24 : Courbes de dérivée seconde du profil Ya1

II-1-2-2- Dérivée seconde

La figure 5-24 permet de vérifier que, malgré la présence de matière organique, les bandes des oxyhydroxydes de fer sont nettement exprimées.

L'amplitude de la bande de l'hématite (A3) augmente depuis la surface jusqu'à 1 m de profondeur (premier niveau de l'horizon B2). Ensuite, elle fluctue; ainsi, elle est maximale aux alentours de 3,20 m et minimale à 5,50 m de profondeur. Dans tous les cas, les variations constatées d'un horizon à un autre sont supérieures à l'erreur maximale déterminée précédemment (4 %). D'après les résultats obtenus lors de la calibration, on en déduit que la teneur en hématite augmente jusqu'au sommet de l'horizon B2 et qu'ensuite elle varie à l'intérieur de cet horizon.

L'amplitude de la bande 1 de la goéthite (A1) semble augmenter également depuis la surface jusqu'à 1 m de profondeur (Ya1-6). Au-delà, les variations observées d'un horizon à un autre sont dans la limite supérieure de la gamme d'imprécision déterminée auparavant (15 %). On ne peut donc pas, en se basant uniquement sur la bande de la goéthite suivre de façon fiable l'évolution de la teneur en goéthite.

III-1-2-3- Teneurs en hématite et goéthite

On a conservé la démarche précédemment utilisée : on compare les teneurs déterminées spectroscopiquement et les teneurs calculées à partir des analyses CBD et Tamm.

Les 2 méthodes concordent jusqu'au sommet de l'horizon B2 (fig. 5-25). Après, on constate une divergence qui s'accroît avec la profondeur. Si on considère les paramètres pédologiques, on remarque que les teneurs obtenues à partir des courbes de dérivée seconde reflètent davantage la réalité du terrain. D'une part, même si les teneurs en hématite et goéthite fluctuent à l'intérieur de l'horizon B2, elles ne s'écartent pas beaucoup d'une valeur moyenne. Cela semble normal puisque l'on est dans le même horizon. En revanche, dans le cas des analyses chimiques, les teneurs en oxyhydroxydes de fer augmentent avec la profondeur. D'autre part, Kaloga (1990) a montré qu'au delà de 4 m de profondeur, le drainage diminue. Dans ce cas, le milieu devient moins oxydant. L'hématite peut alors devenir instable. Seule la réflectance diffuse rend compte de ce paramètre puisque l'on constate une légère diminution de la teneur en hématite à partir de 5,30 m de profondeur. Parallèlement, on assiste à une augmentation de la teneur en goéthite. On aurait donc une formation de goéthite au dépend de l'hématite. D'après les travaux portant sur la formation des oxyhydroxydes de fer, cela suppose qu'aux alentours de 5,2 m environ, une fraction de l'hématite soit mise en solution. On aurait alors néoformation de goéthite à partir de cette solution (Schwertmann, 1988).

Sur tout le profil, l'hématite est plus abondante que la goéthite. En effet, le rapport $Go/Go+He$ est compris entre 0,37 (Ya1-12) et 0,47 (Ya1-1). Le niveau Ya1-10 (320 cm) est le plus riche en hématite (0,95 %) et en goéthite (0,66 %).

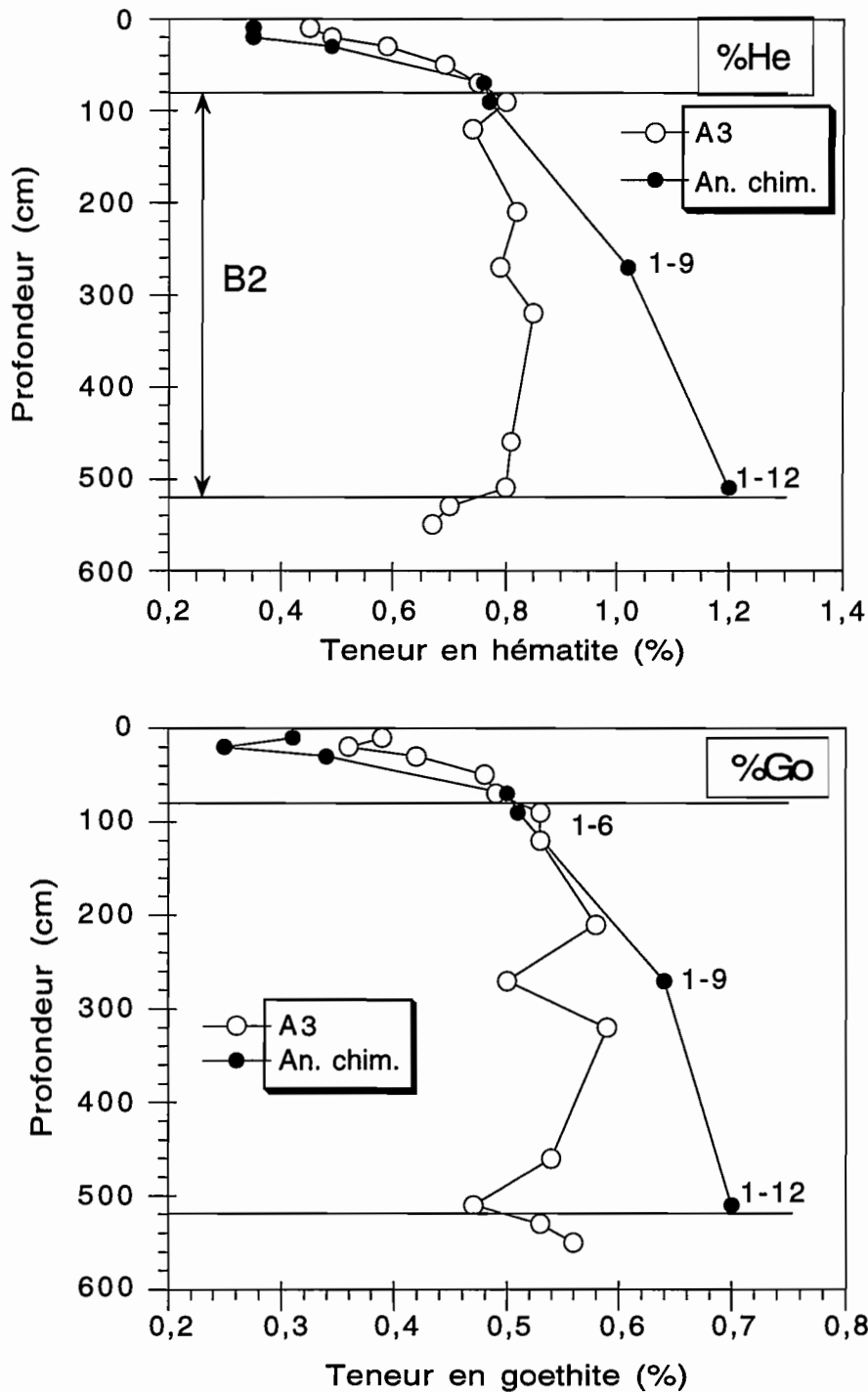


Fig. 5-25 : Variation des teneurs en hématite et goéthite avec la profondeur

III-1-3- Problème soulevé par les analyses chimiques

Les analyses chimiques (Annexe 3) montrent que le pourcentage de fer total augmente du sommet vers la base de l'horizon B2 (1,65 % en Ya1-6; 2 % en Ya1-9 et 2,3 % en Ya1-12). Cette

augmentation se retrouve pour la fraction de fer extraite par CBD (1,324 %, 1,694 %, 1,938 %, respectivement). Parallèlement, les teneurs en TiO₂, pour les mêmes horizons sont de 0,51 %, 0,62 % et 0,79 %, respectivement. Les diagrammes de DRX montrent la présence de rutile, d'anatase et de pseudorutile (Kaloga, 1990). Le rutile et surtout le pseudorutile peuvent incorporer de fortes proportions de fer. En effet, la formule théorique du pseudorutile est $Fe_2^{3+}Ti_3O_9$ (Grey et al, 1994). De plus, le pseudorutile est une forme amorphe; il se peut donc que le **traitement CBD attaque également les minéraux titanoferrifères du type pseudorutile et qu'une partie au moins soit incorporée dans le calcul avec la goéthite et l'hématite**. Cela expliquerait l'augmentation apparente des teneurs en goéthite et hématite observée en profondeur.

III-2- Profil Ya3 (stade rouge aval)

III-2-1- Domaine du proche infrarouge

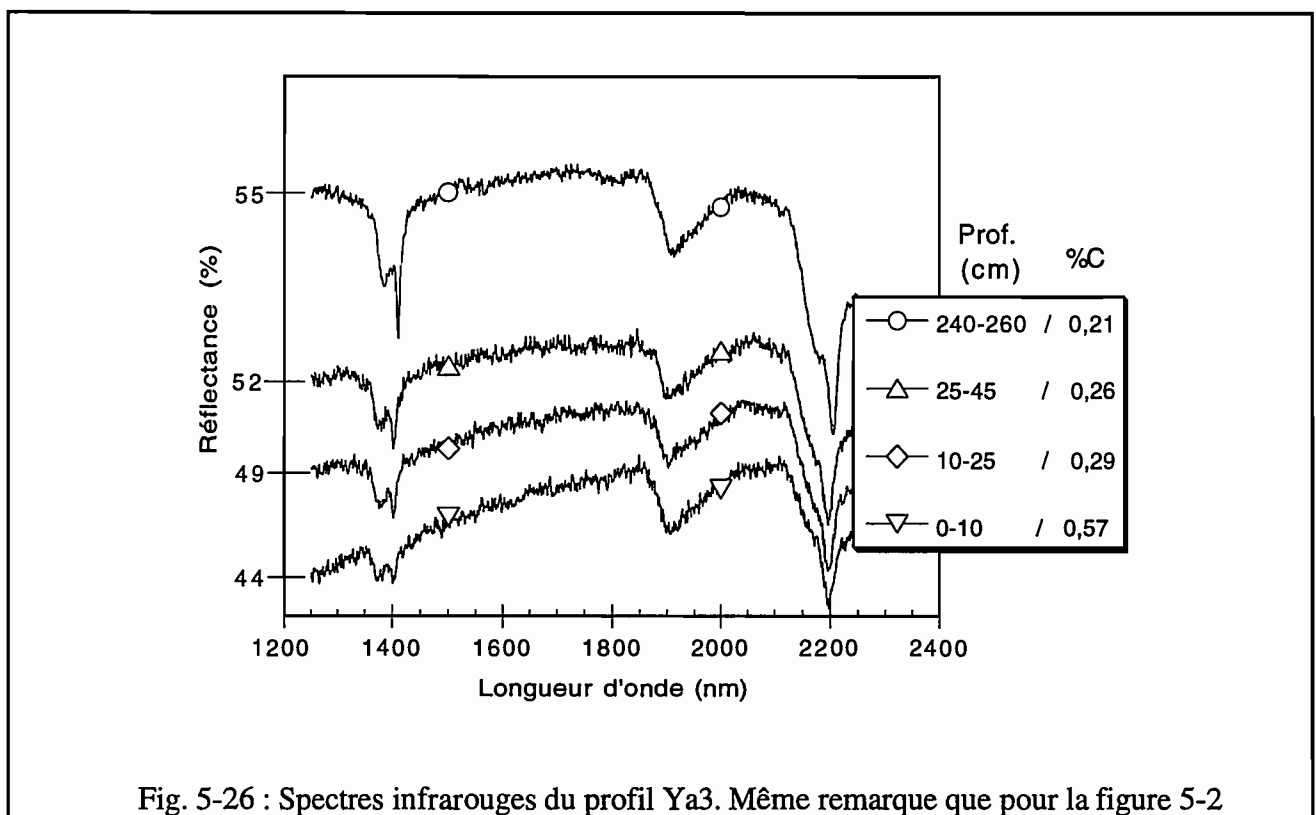


Fig. 5-26 : Spectres infrarouges du profil Ya3. Même remarque que pour la figure 5-2

L'horizon de surface A1 du profil Ya3 contient moins de matière organique que celui du profil Ya1 (fig. 5-26 et Annexe 3). L'augmentation de l'intensité des pics centrés sur 1400 nm montrent que les teneurs en kaolinite croissent de la surface jusqu'à l'horizon B2 (Ya3-6, ≈ 2,50 m de profondeur).

III-2-2- Domaine du visible

III-2-2-1- Réflectance diffuse

On observe les mêmes évolutions que pour le profil Ya1, aussi bien dans le domaine d'absorption des oxyhydroxydes de fer qu'en dehors (fig. 5-27). Spectralement parlant, il n'existe donc pas de différence entre les profils ferrallitique typique et ferrallitique aval.

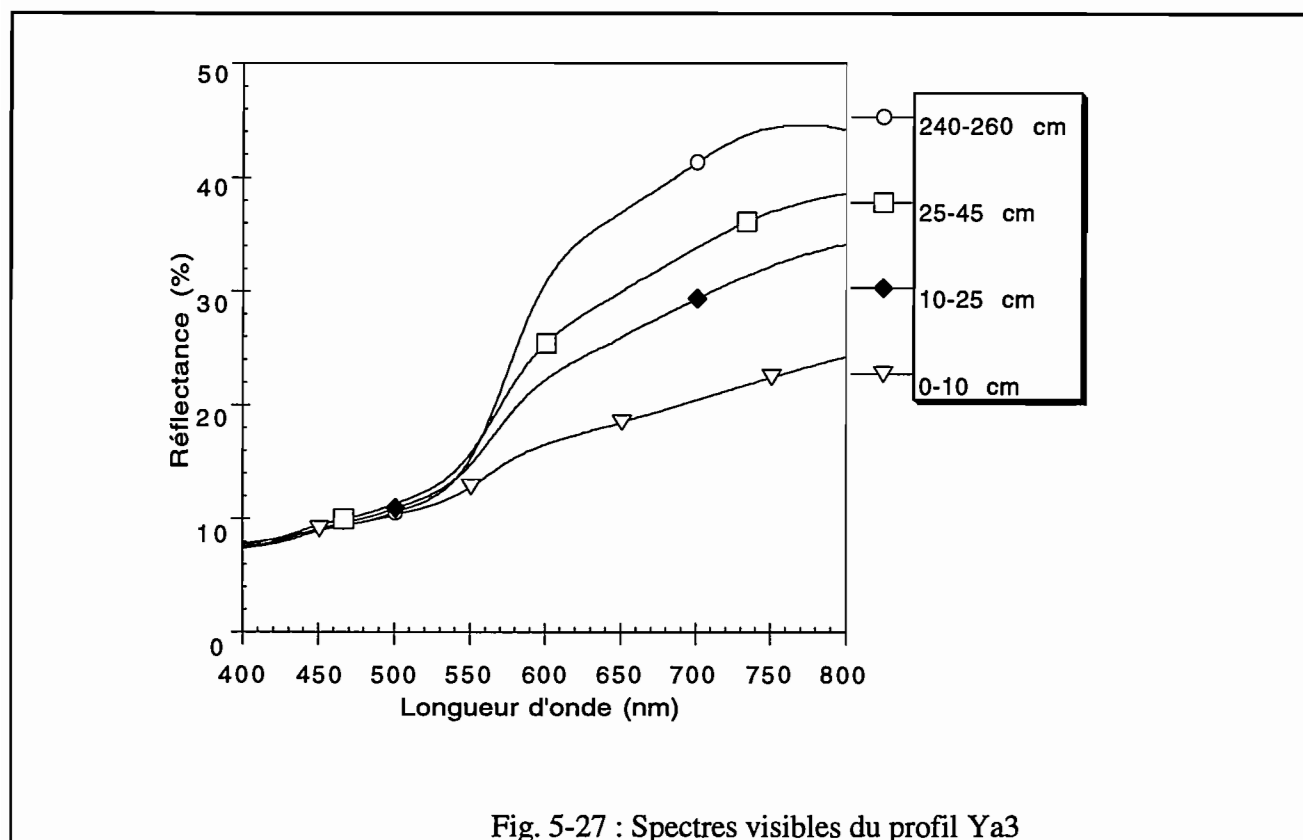


Fig. 5-27 : Spectres visibles du profil Ya3

III-2-2-2- Dérivée seconde

La figure 5-28 montre que les amplitudes A1 et A3 augmentent depuis la surface jusqu'à l'horizon B2. Comme pour le profil Ya1, cette évolution reflète la diminution de la teneur en matière organique avec la profondeur.

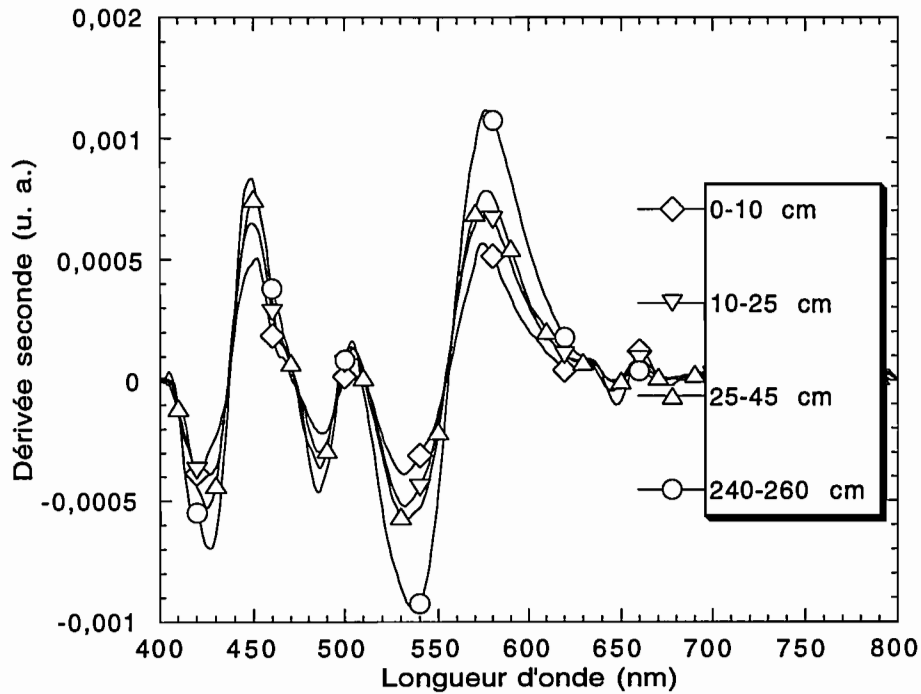


Fig. 5-28 : Courbes de dérivée seconde du profil Ya3

III-2-2-3- Teneurs en goéthite et hématite

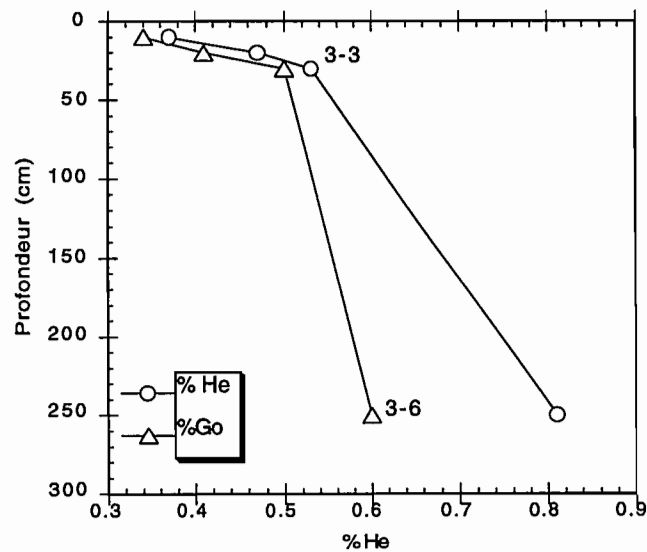
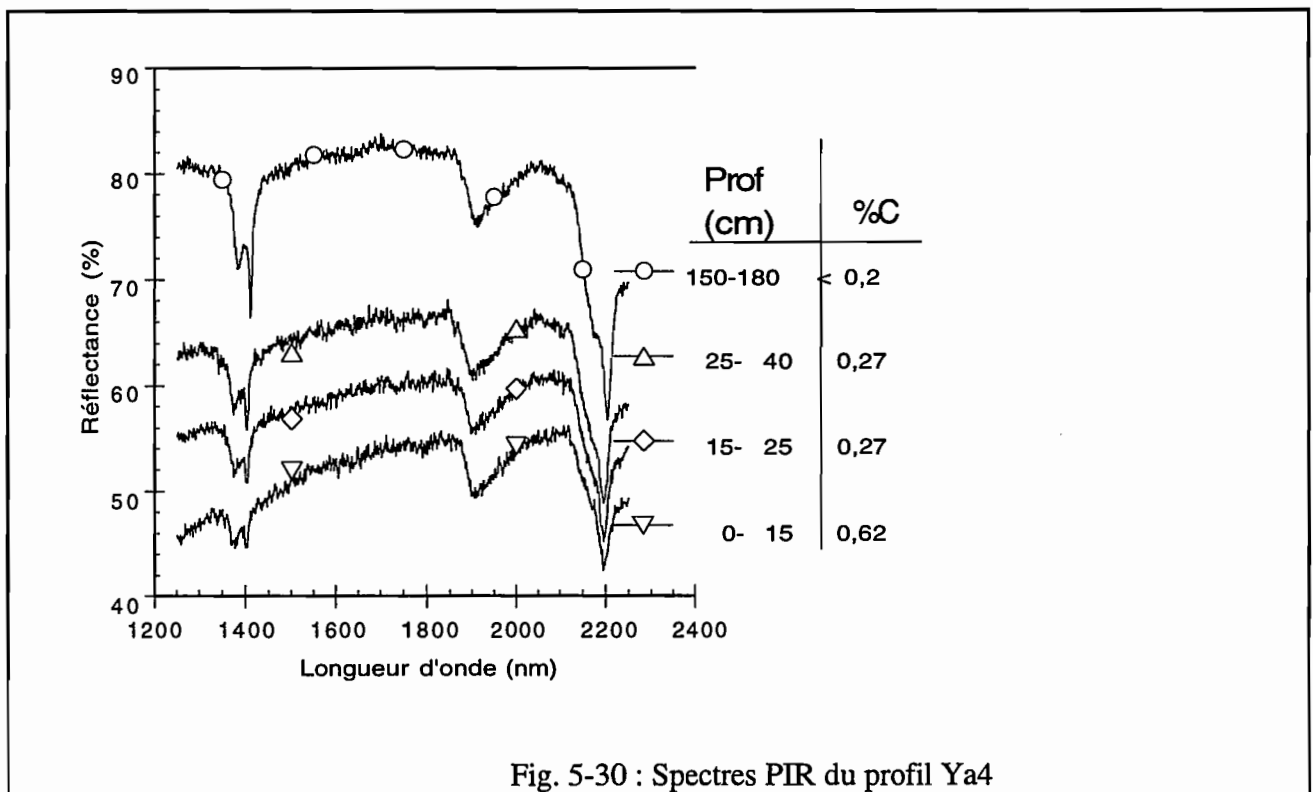


Fig. 5-29 : Teneurs en goéthite et hématite du profil Ya3

Les teneurs en goéthite et en hémate augmentent avec la profondeur (fig. 5-29). Jusqu'à 45 cm de profondeur, la goéthite et l'hémate sont en concentrations voisines ($Go/Go+He \approx 0,47$). L'horizon B2 (240-260 cm, Ya3-6) est le plus riche en goéthite (0,6 %) et en hémate (0,81 %). Pour chaque horizon, on constate une perte en oxyhydroxydes de fer entre le stade rouge amont et le stade rouge aval. La qualité du drainage diminue donc dès le stade rouge aval.

III-3- Profil Ya4 (stade rouge aval)

III-3-1- Domaine du proche infrarouge

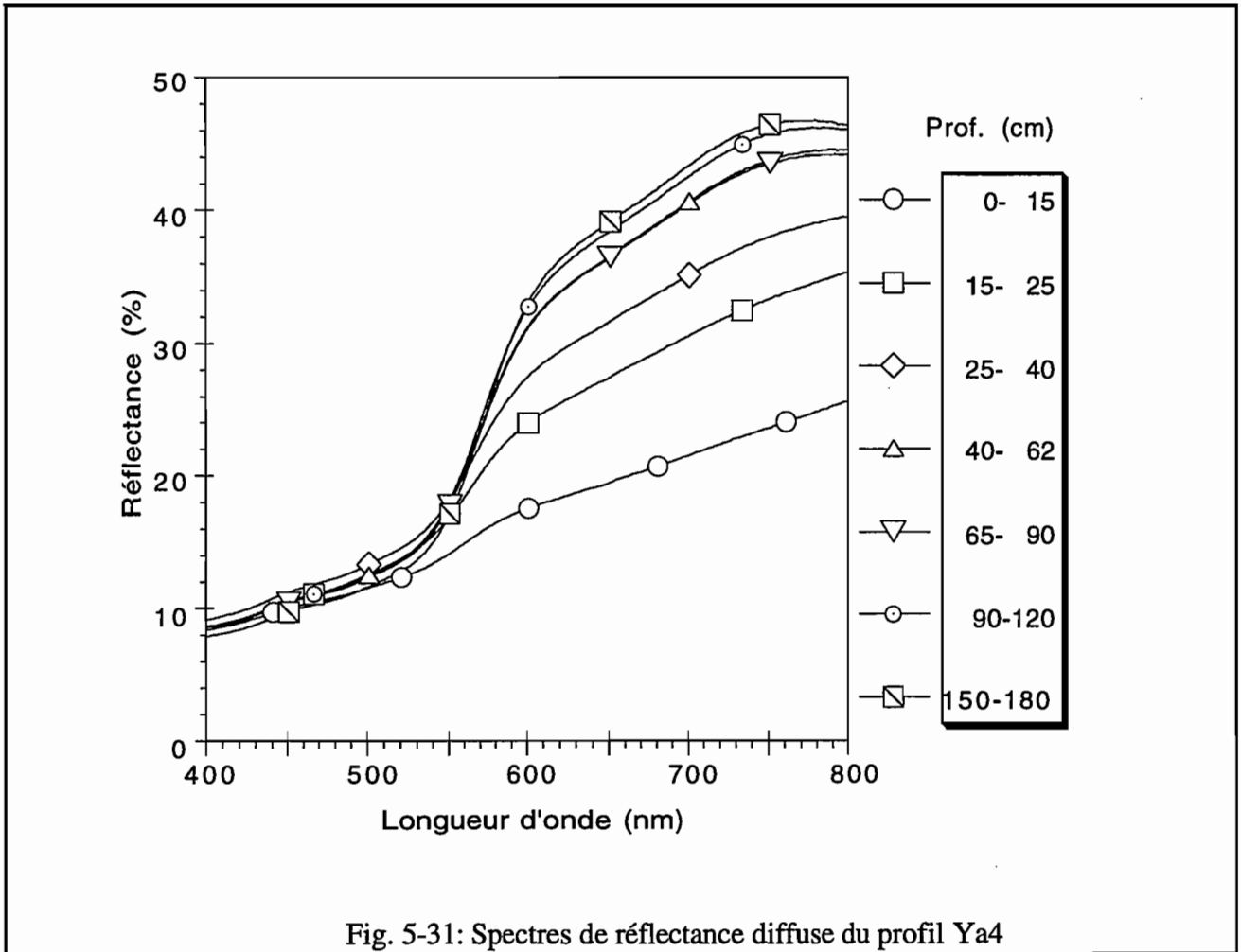


Les caractéristiques spectrales du profil Ya4 sont semblables à celles des autres profils (Ya1 et Ya3).

III-3-2- Domaine du visible

III-3-2-1- Réflectance diffuse

A 750 nm, les valeurs de réflectance augmentent depuis l'horizon A1 jusqu'en Ya4-7 (fig. 5-31). Pour ce profil, l'influence de la matière organique s'exerce spectralement jusqu'en Ya4-3 (25-40 cm).



Dans le domaine d'absorption des oxyhydroxydes de fer, l'évolution de la réflectance est différente par rapport aux profils Ya1 et Ya3. Si on se place à 400 nm, on remarque en effet que les horizons 4-3 (25-40 cm) et 4-7 (150-180 cm) se distinguent nettement des autres.

III-3-2-2- Dérivée seconde

La figure 5-32 montre que A3 augmente depuis l'horizon A1 jusqu'en B2. A1 augmente également mais dans une moindre proportion.

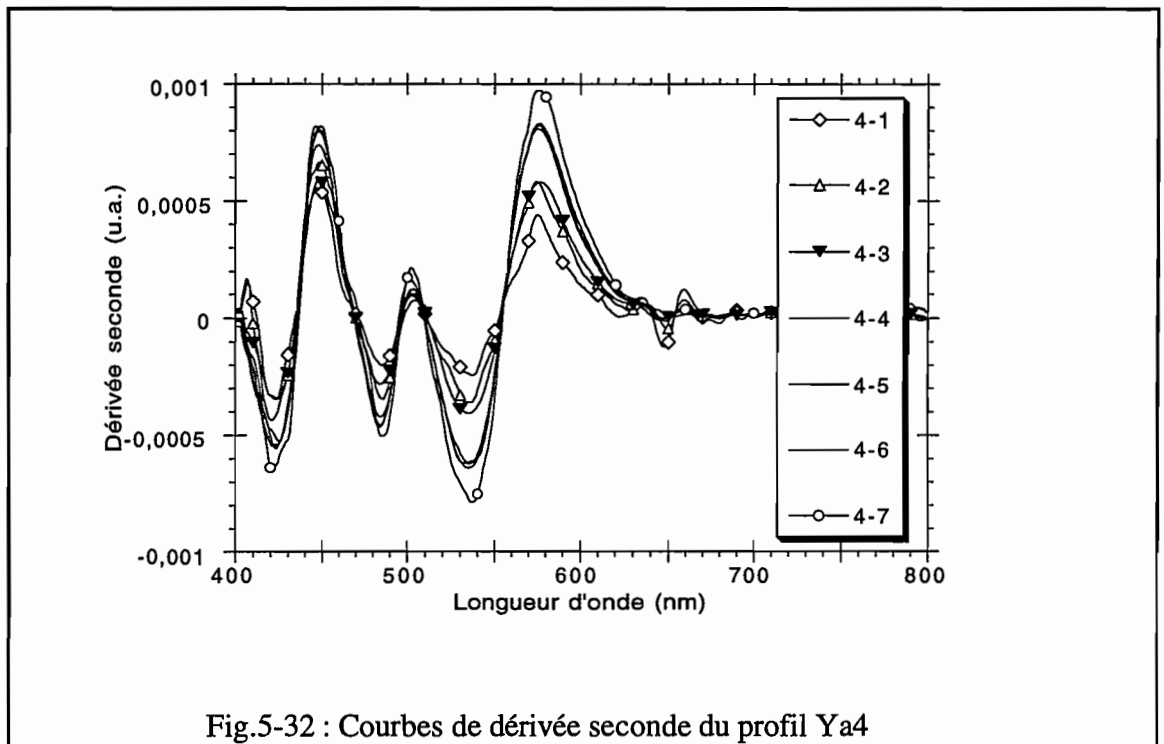
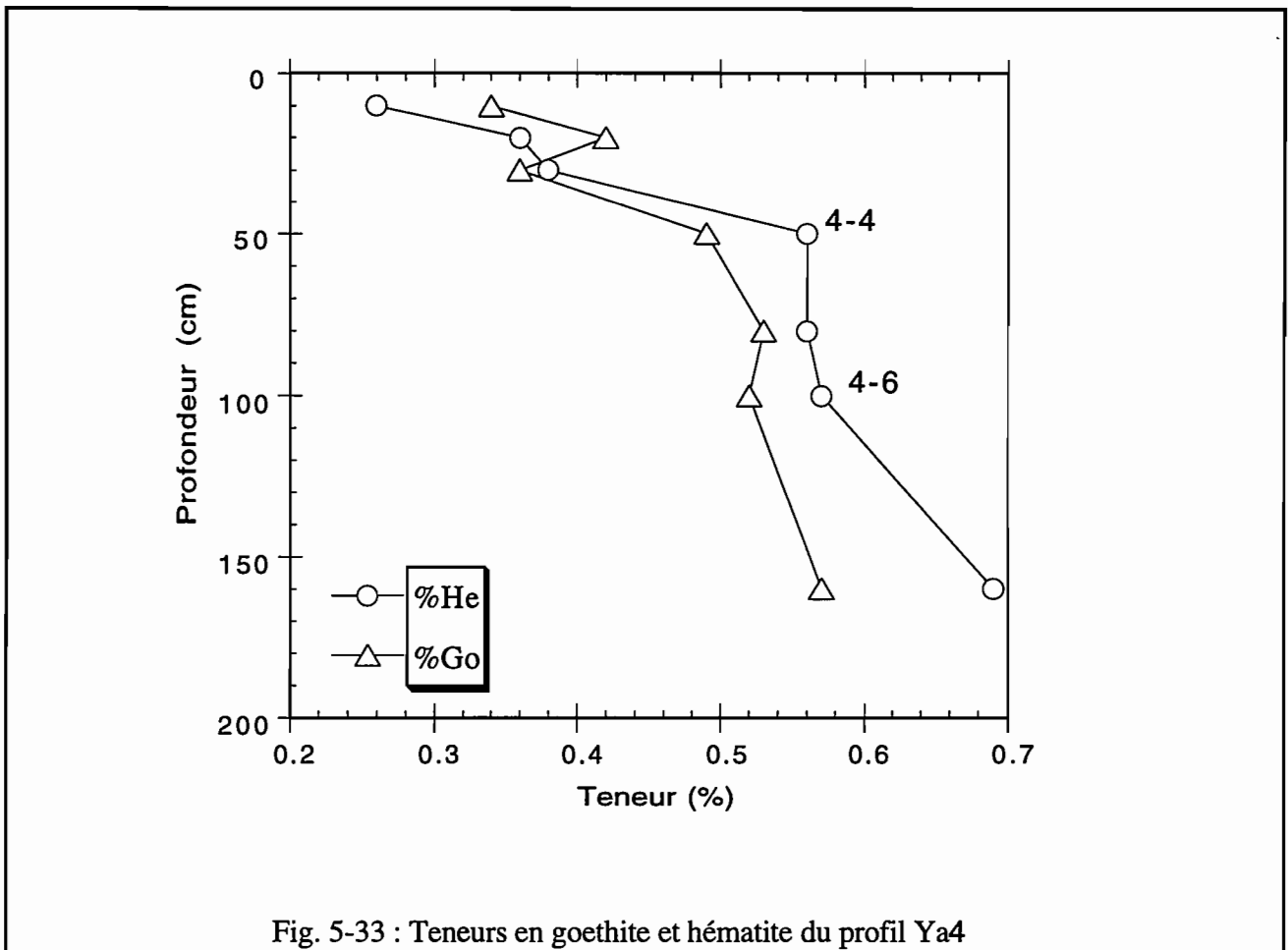


Fig.5-32 : Courbes de dérivée seconde du profil Ya4

III-3-2-3- Teneurs en goethite et hématite

La teneur en hématite augmente depuis le sommet jusqu'à la base du profil (fig. 5-33) alors que les horizons Ya4-3 (25-40 cm) et 4-6 (90-120 cm) sont appauvris en goethite relativement aux horizons qui les encadrent. L'horizon 4-7 (150-180 cm) est le plus riche en oxyhydroxydes de fer. Ces 2 facteurs expliquent le fait qu'entre 500 et 400 nm, l'horizon Ya4-3 présente les valeurs de réflectance les plus grandes et l'horizon Ya4-7, les valeurs de réflectance les plus basses.

Dans les 25 premiers cm, la goethite est plus abondante que l'hématite ($0,54 < Go/Go+He < 0,57$).



III-4- Profil Ya5 (stade rouge de transition)

III-4-1- Domaine du proche infrarouge

L'horizon Ya5-1 est plus riche en matière organique que les précédents horizons de surface (fig. 5-34). Parallèlement, les valeurs de réflectance de Ya5-1 sont plus basses (fig. 5-35).

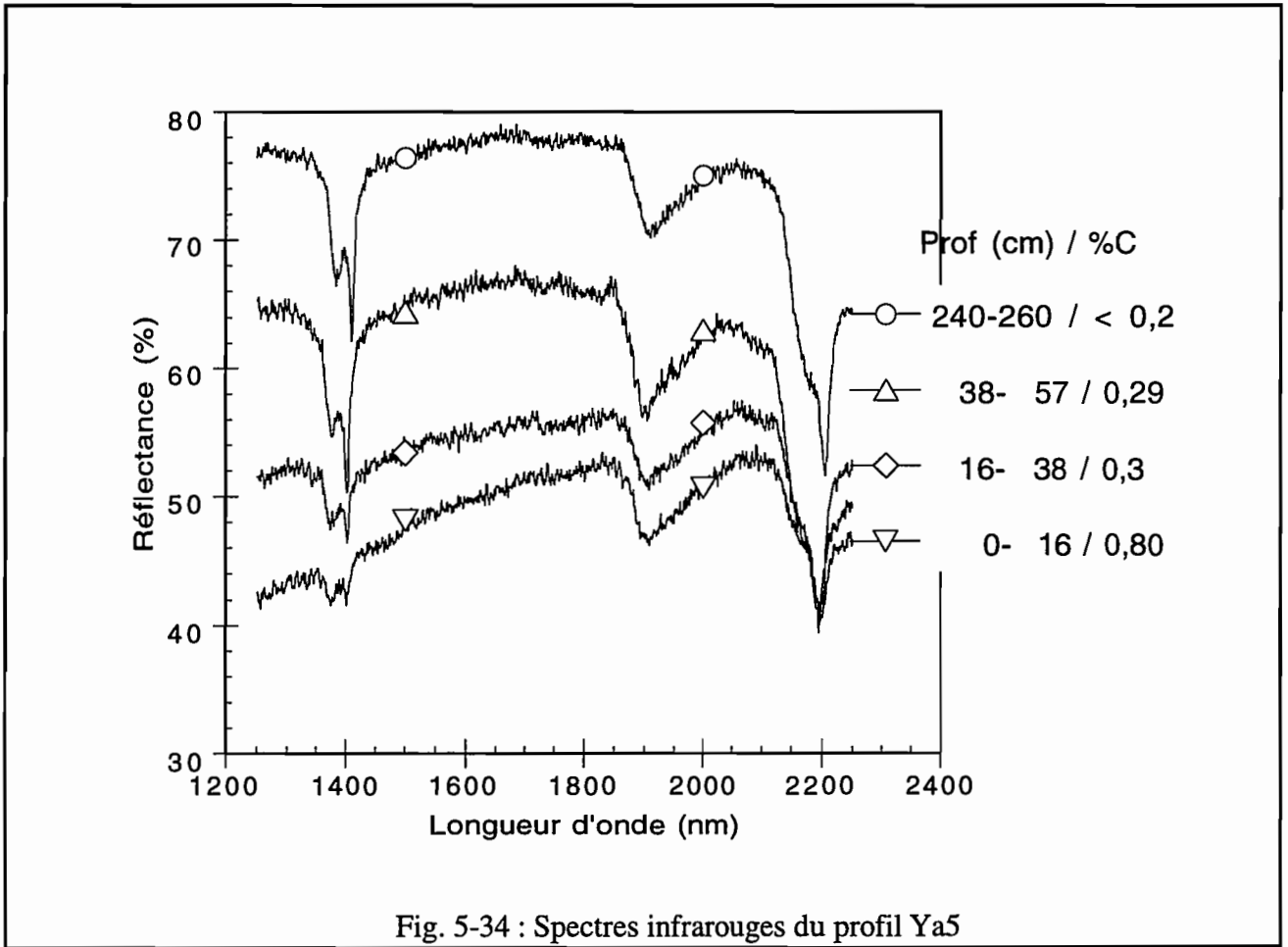


Fig. 5-34 : Spectres infrarouges du profil Ya5

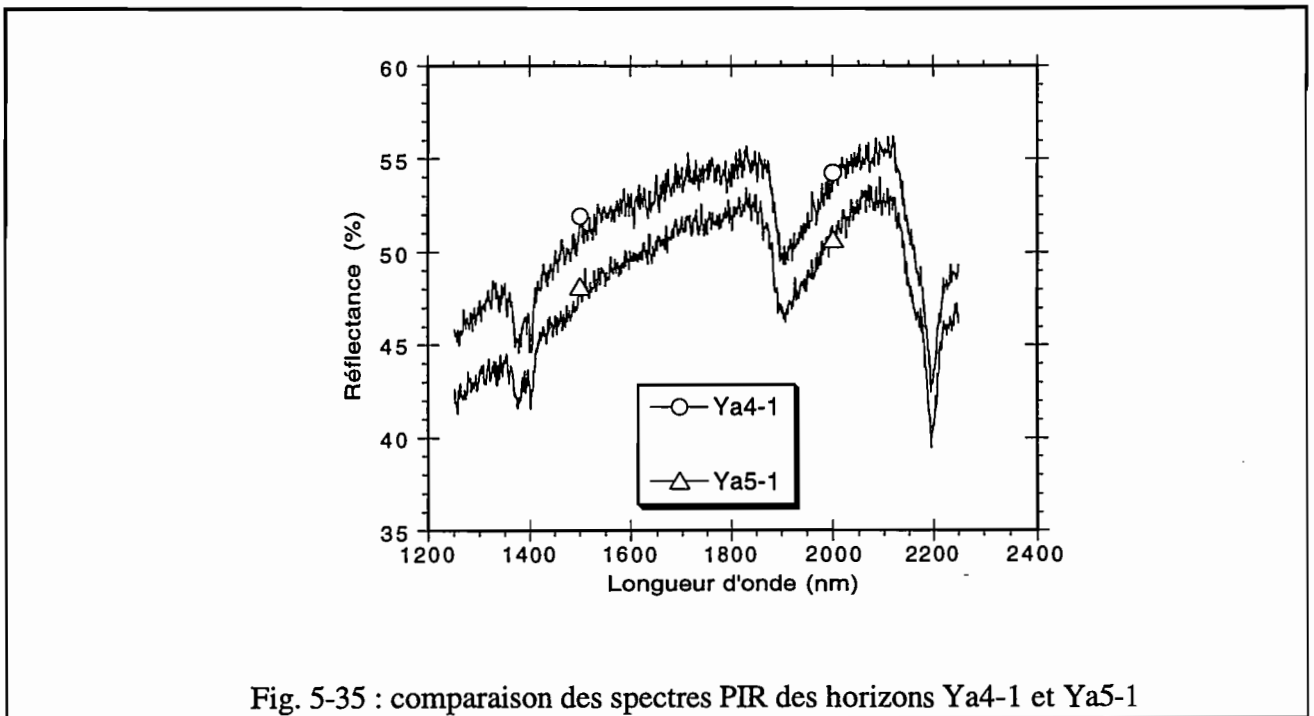


Fig. 5-35 : comparaison des spectres PIR des horizons Ya4-1 et Ya5-1

La différence de réflectance de réflectance est à peu près constante dans la gamme de longueur d'onde étudiée. De plus, les amplitudes et l'allure des bandes de la kaolinite sont également très

voisines. On peut donc en déduire que les variations de réflectance sont quasi-exclusivement dues aux teneurs différentes en carbone organique.

III-4-2- Domaine du visible

III-4-2-1- Réflectance diffuse

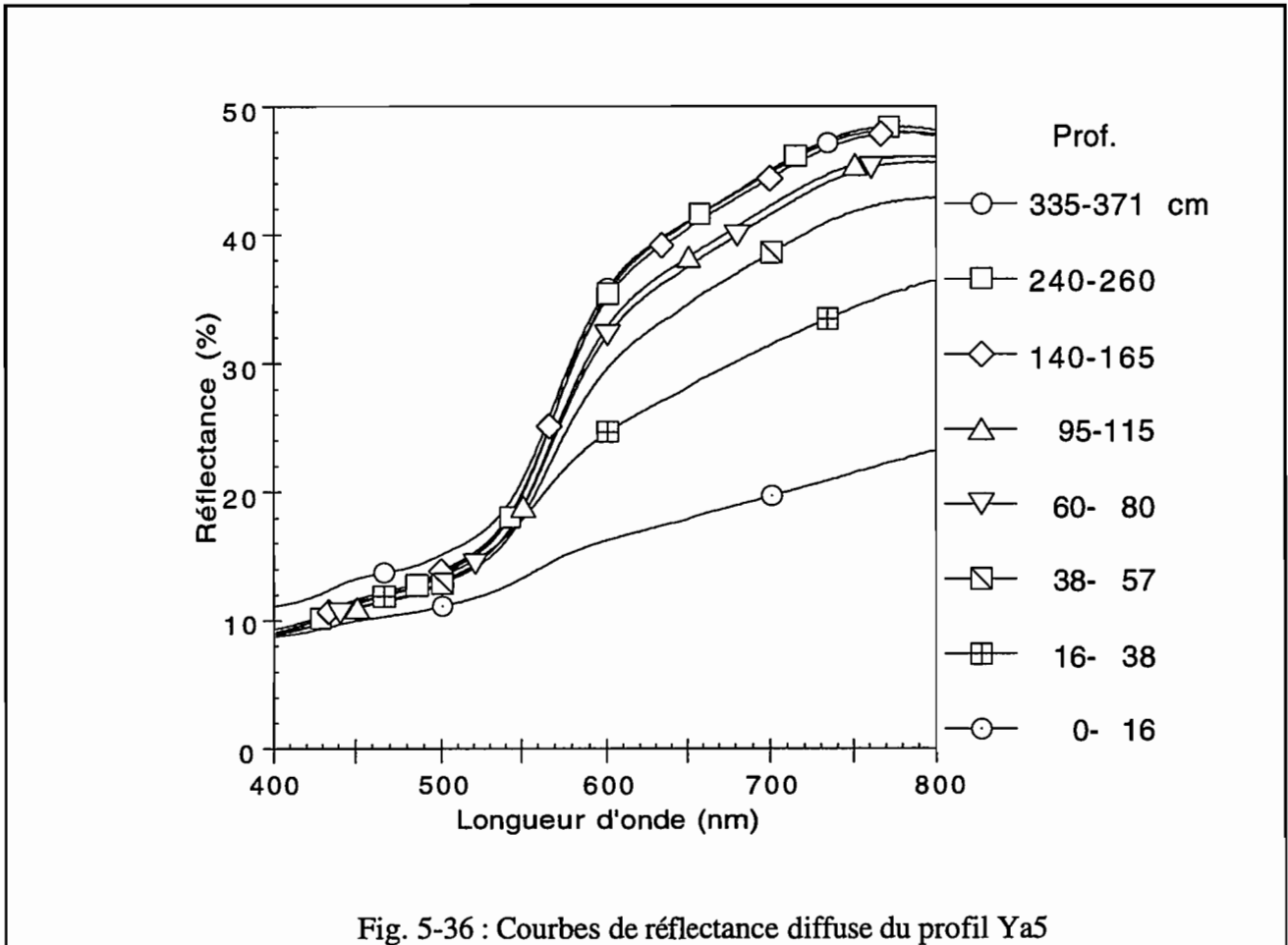
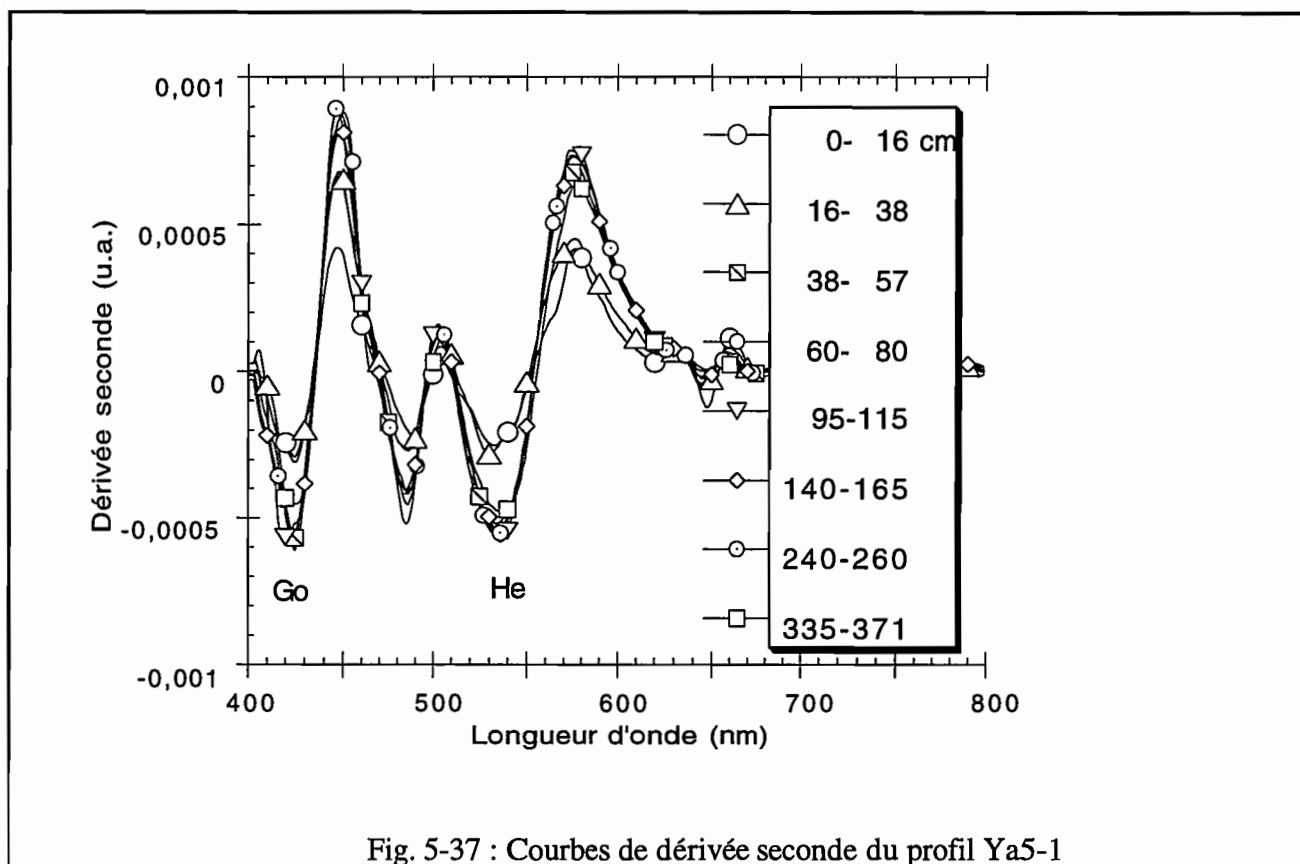


Fig. 5-36 : Courbes de réflectance diffuse du profil Ya5

L'horizon le plus profond (Ya5-8, 335-371 cm) a un comportement différents des autres horizons dans le domaine d'absorption des oxyhydroxydes de fer. Ses valeurs de réflectance y sont en effet plus élevées. On peut en déduire qu'il renferme moins d'hématite et de goethite.

III-4-2-2 Dérivée seconde

L'analyse des bandes de dérivée seconde montre que les 2 premiers horizons se distinguent des autres. En effet, leurs amplitudes sont nettement plus faibles. L'horizon profond (Ya5-8) a un comportement intermédiaire, tant pour la goéthite que l'hématite.



III-4-2-3- Teneurs en goéthite et hématite

La teneur en hématite augmente brutalement après 40 cm de profondeur (de 0,28 % à 0,47 %; fig. 5-38), puis légèrement jusqu'à 1 m (de 0,47 % à 0,52 %). En Ya5-8 (350cm), la teneur en hématite diminue assez nettement (de 0,5 à 0,43 %).

La teneur en goéthite passe de 0,27 % à 0,54 % en 50 cm. L'horizon Ya5-8 se caractérise également par une teneur plus faible en goéthite par rapport à l'horizon immédiatement supérieur (0,43 contre 0,6 %).

Sur la totalité du profil, les horizons contiennent davantage de goéthite que d'hématite (sauf en Ya5-8 dans lequel les 2 phases sont en quantité égale).

La diminution des teneurs en hématite et goéthite dans l'horizon profond peut être considérée comme la conséquence d'une diminution du drainage. Kaloga a d'ailleurs décelé des traces d'hydromorphie dans cet horizon (communication personnelle).

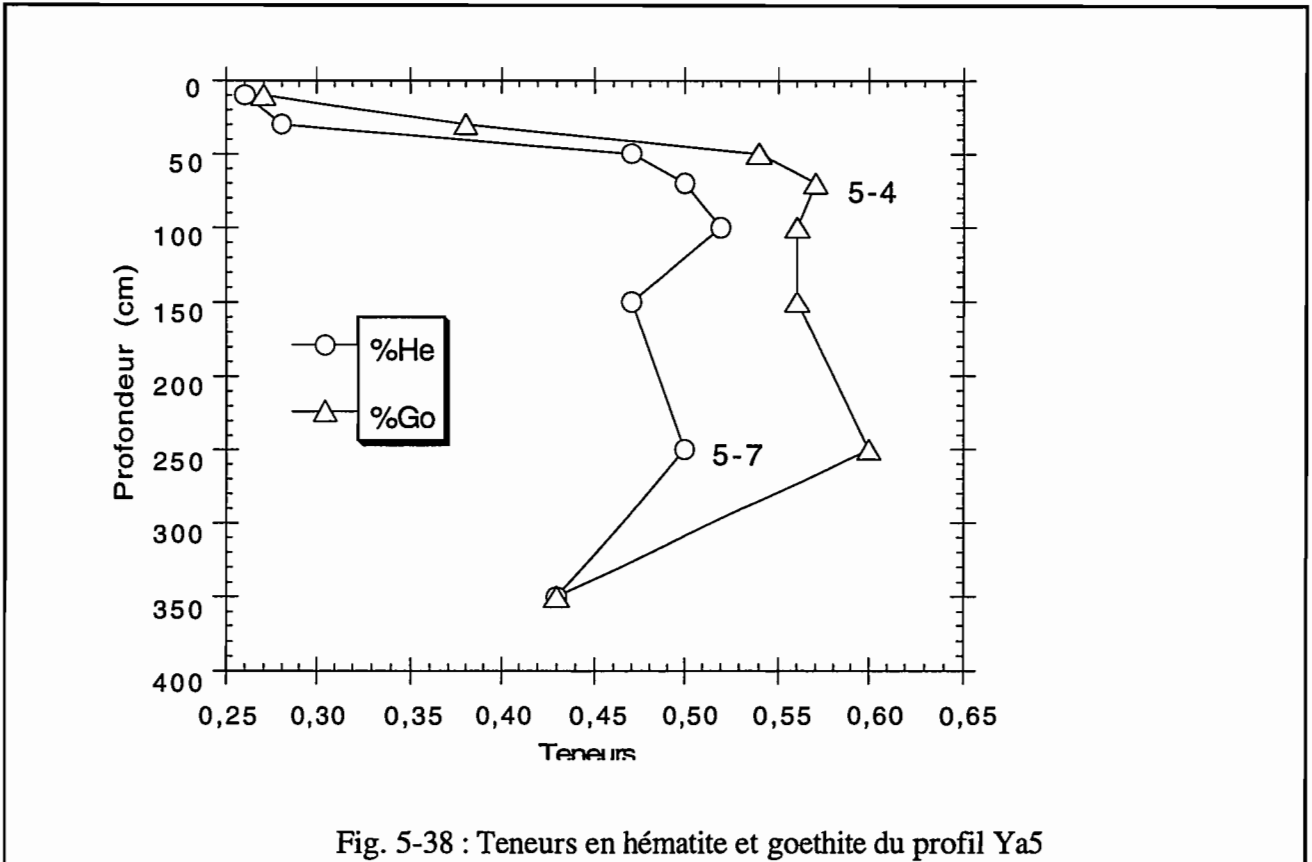
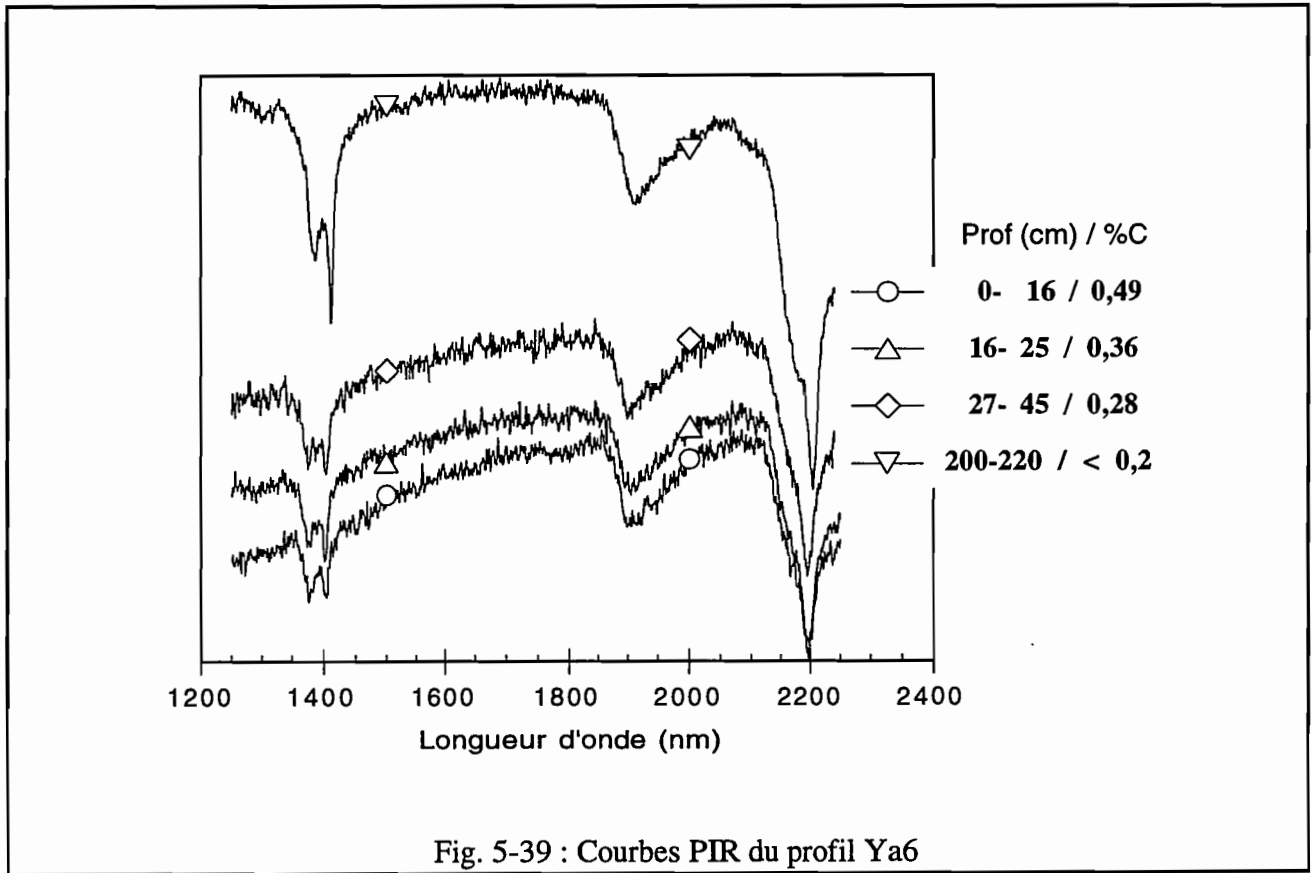


Fig. 5-38 : Teneurs en hématite et goethite du profil Ya5

III-5- Profil Ya6 (stade rouge de transition)

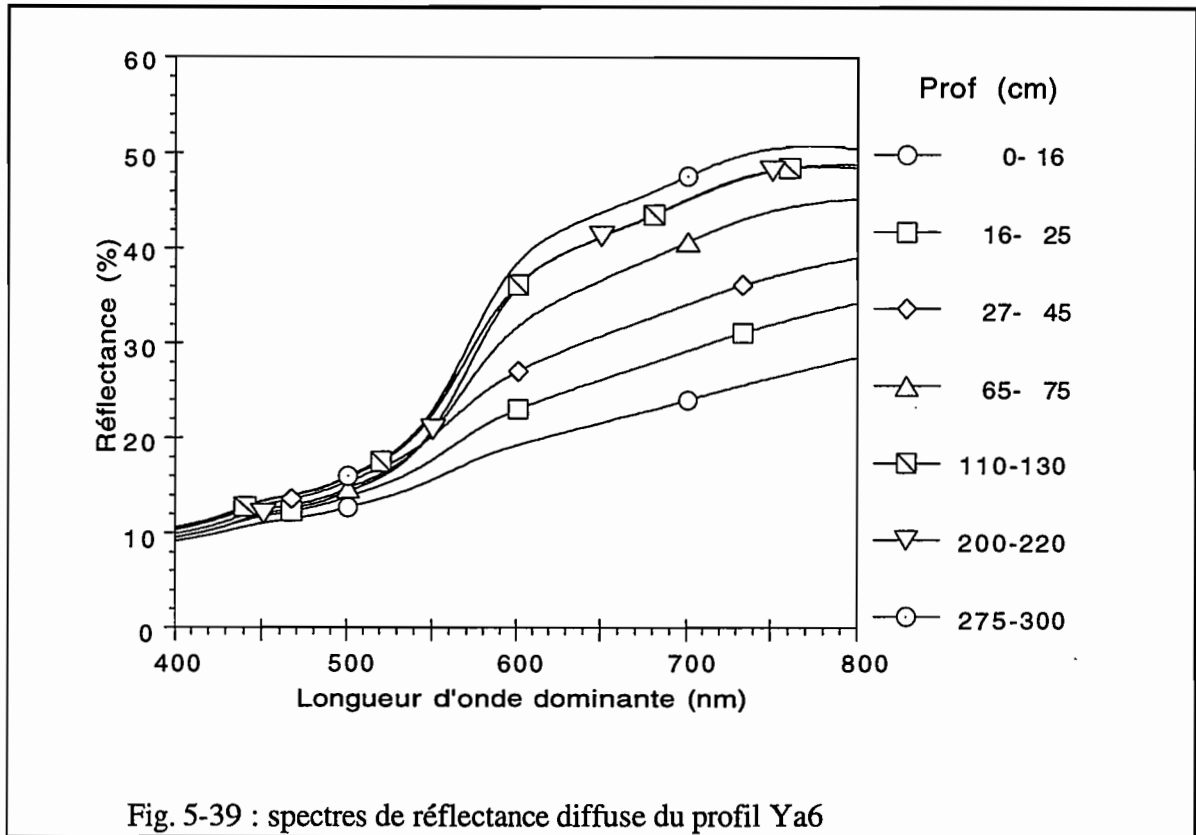
III-5-1- Domaine du proche infrarouge

L'horizon superficiel du profil Ya6 contient moins de 0,5 % de matière organique. De plus, on remarque que la diminution de la teneur en matière organique ne s'accompagne pas d'une nette augmentation de l'intensité des pics de la kaolinite (fig. 5-39). En effet, le spectre proche infrarouge de l'horizon Ya6-3 (27-45 cm) est quasiment identique à celui de l'horizon Ya6-2 (16-25 cm). L'évolution spectrale du début du profil est donc particulière, si on la compare à celle des autres profils. A priori, on peut supposer que les teneurs en kaolinite ne varient guère dans les 50 premiers cm.



III-5-2- Domaine du visible

III-5-2-1- Réflectance diffuse



Les valeurs de réflectance des horizons Ya6 (fig. 5-39) suivent la même évolution spectrale à 750 nm que les autres profils. L'influence de la matière organique se ressent jusqu'en Ya6-4 (70 cm de profondeur).

III-5-2-2- Dérivée seconde

Les courbes de dérivées seconde montrent que les horizons se séparent en 3 groupes pour le paramètre A3 (fig. 5-40) : (Ya6-1, Ya6-2, Ya6-3), (Ya6-4, Ya6-5, Ya6-7) et Ya6-6. Le premier groupe comprend les horizons les plus riches en matières organiques. L'horizon Ya6-7 (275-300) présente une légère diminution de A3 par rapport à Ya6-6 (200-220 cm). En revanche, il possède la plus forte intensité de la bande de la goethite.

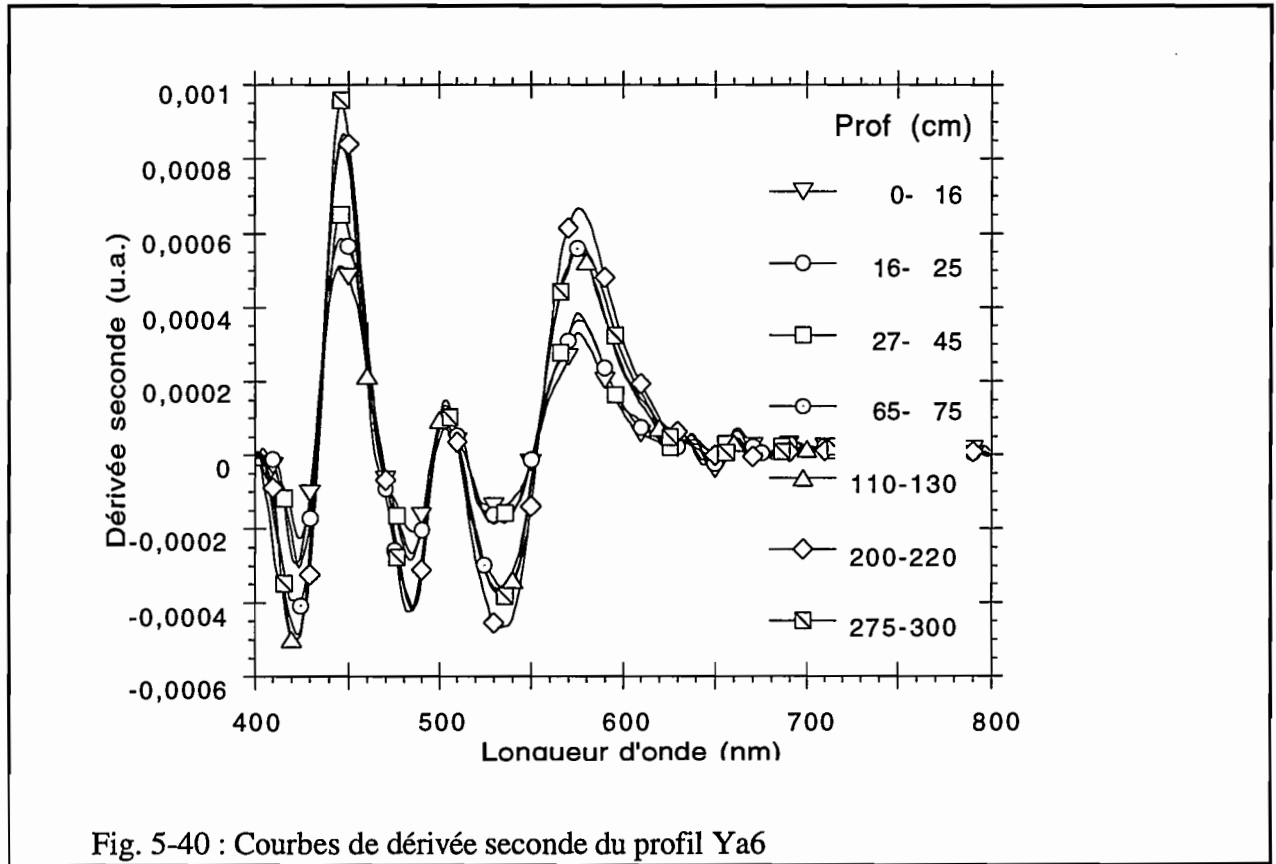


Fig. 5-40 : Courbes de dérivée seconde du profil Ya6

III-5-2-3- Teneurs en goéthite et hématite

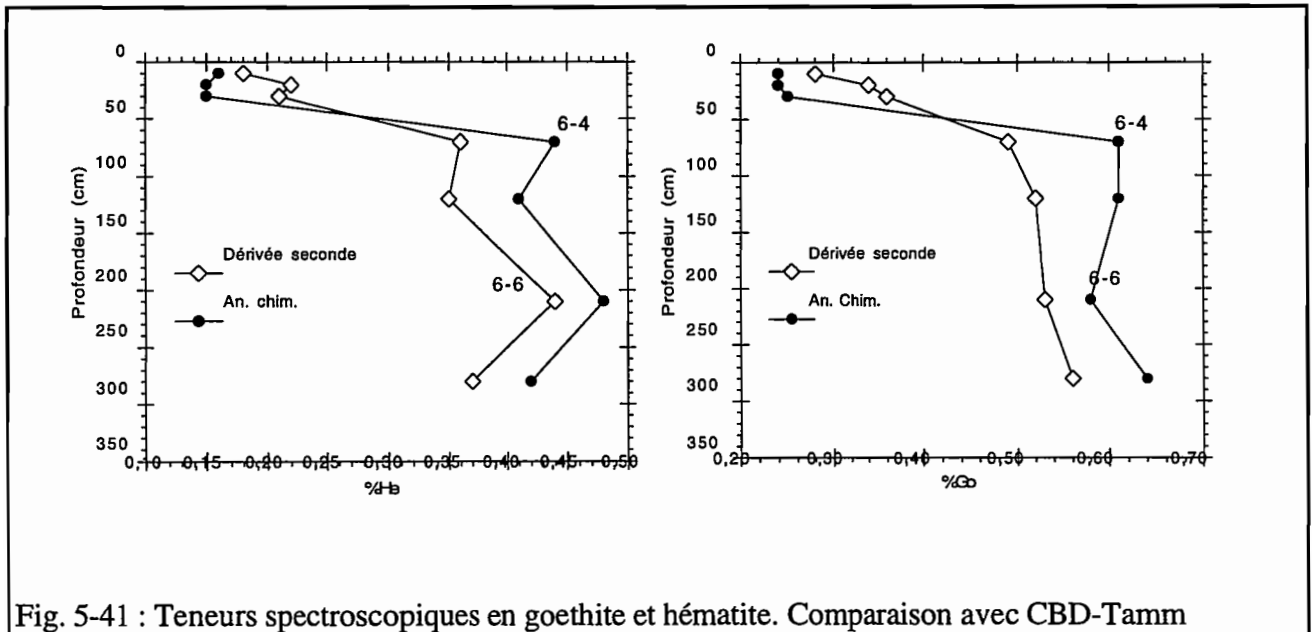


Fig. 5-41 : Teneurs spectroscopiques en goéthite et hématite. Comparaison avec CBD-Tamm

Les teneurs en goethite et hématite diffèrent selon la méthode utilisées, mais les tendances sont identiques dans les 2 cas : une augmentation des teneurs entre Ya6-3 et Ya6-4, ainsi qu'une nette diminution de la teneur en hématite en Ya6-7, alors qu'au contraire la teneur en goethite augmente.

III-6- Profil Ya7 (stade rouge jaune)

II-6-1- Domaine du proche infrarouge

Le profil Ya7 présente une évolution analogue à celle des profils Ya1 à Ya5 : les spectres se « redressent » au fur et à mesure de la diminution de la teneur en matière organique (dans l'horizon A1, la teneur en C organique est de 0,6% contre 0,3% en Ya7-4). Parallèlement, l'amplitude des bandes de la kaolinite augmente et on a une intensification du pic interne à 1410 nm.

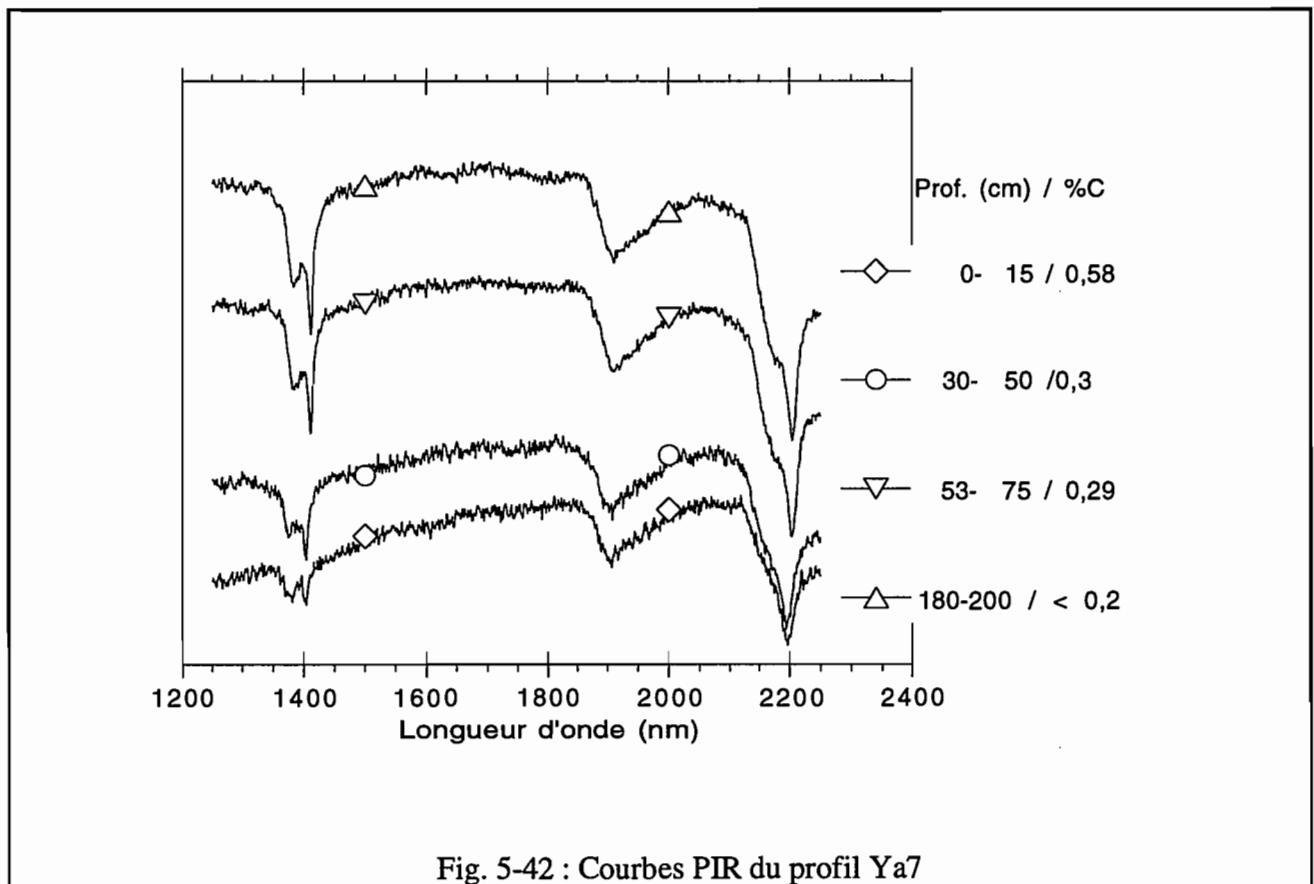
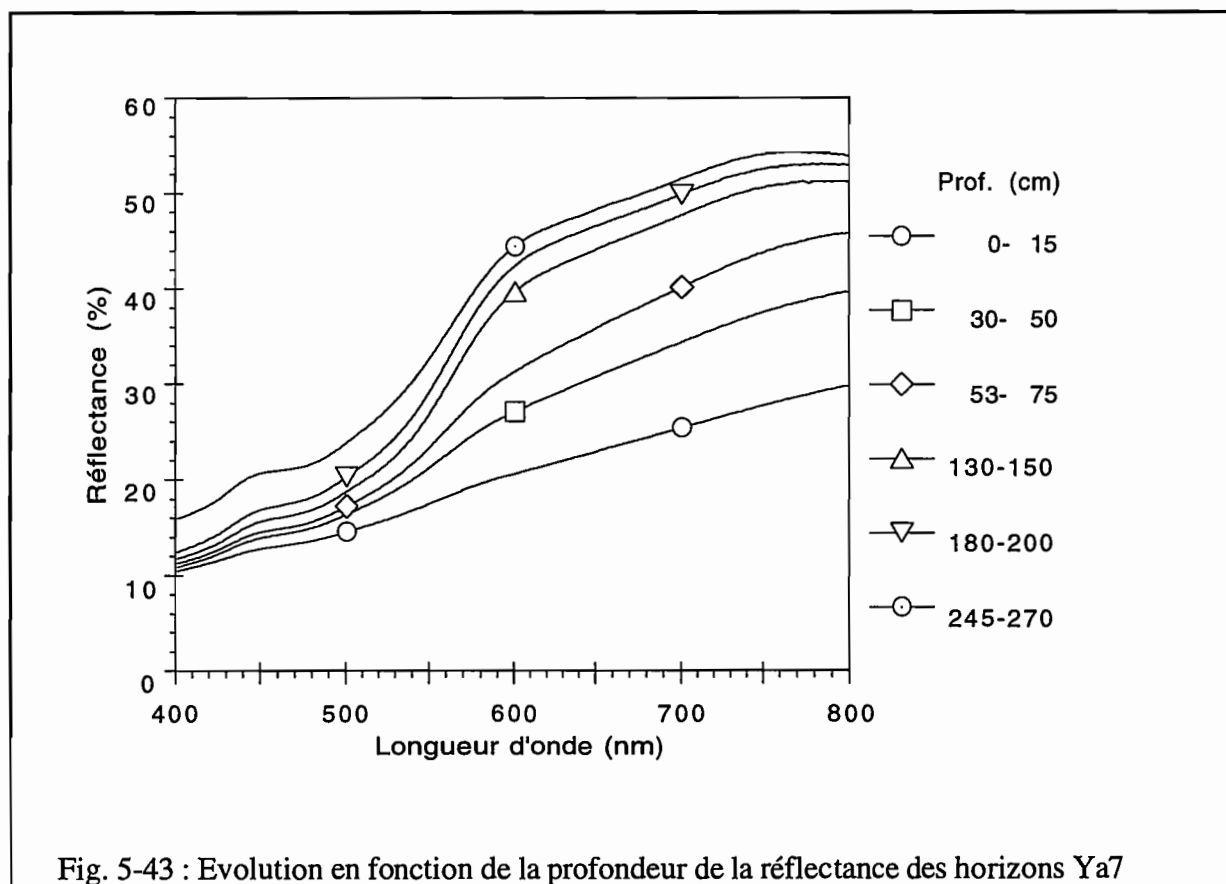


Fig. 5-42 : Courbes PIR du profil Ya7

III-6-2- Domaine du visible

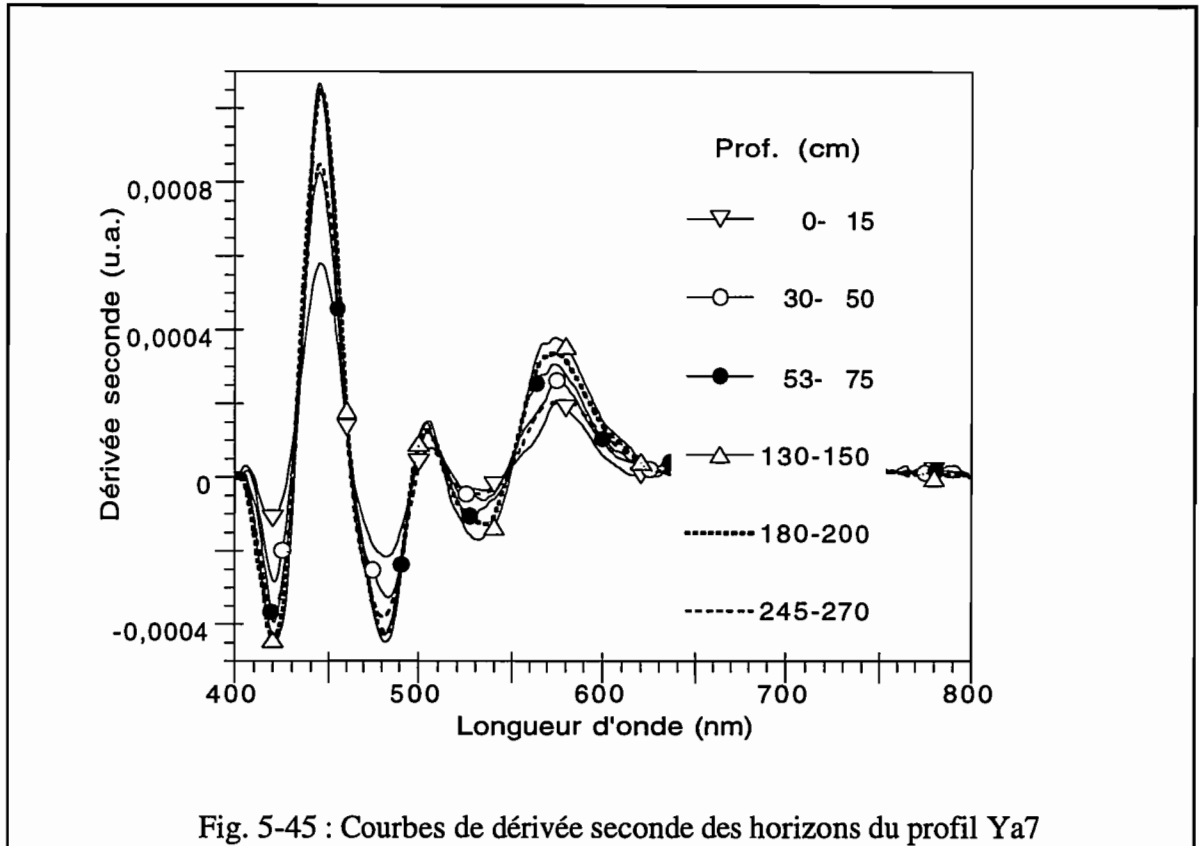
III-6-2-1- Réflectance diffuse

La principale différence avec les autres profils est que les horizons se différencient également dans le domaine d'absorption des oxydes de fer (fig. 5-43). C'est notamment le cas de l'horizon profond Ya7-8. Dans celui-ci, les teneurs en oxyhydroxydes de fer doivent être nettement inférieures à celles de l'horizon supérieur Ya 7-7. La matière organique influence les spectres jusqu'à Ya7-4 (60 cm de profondeur).

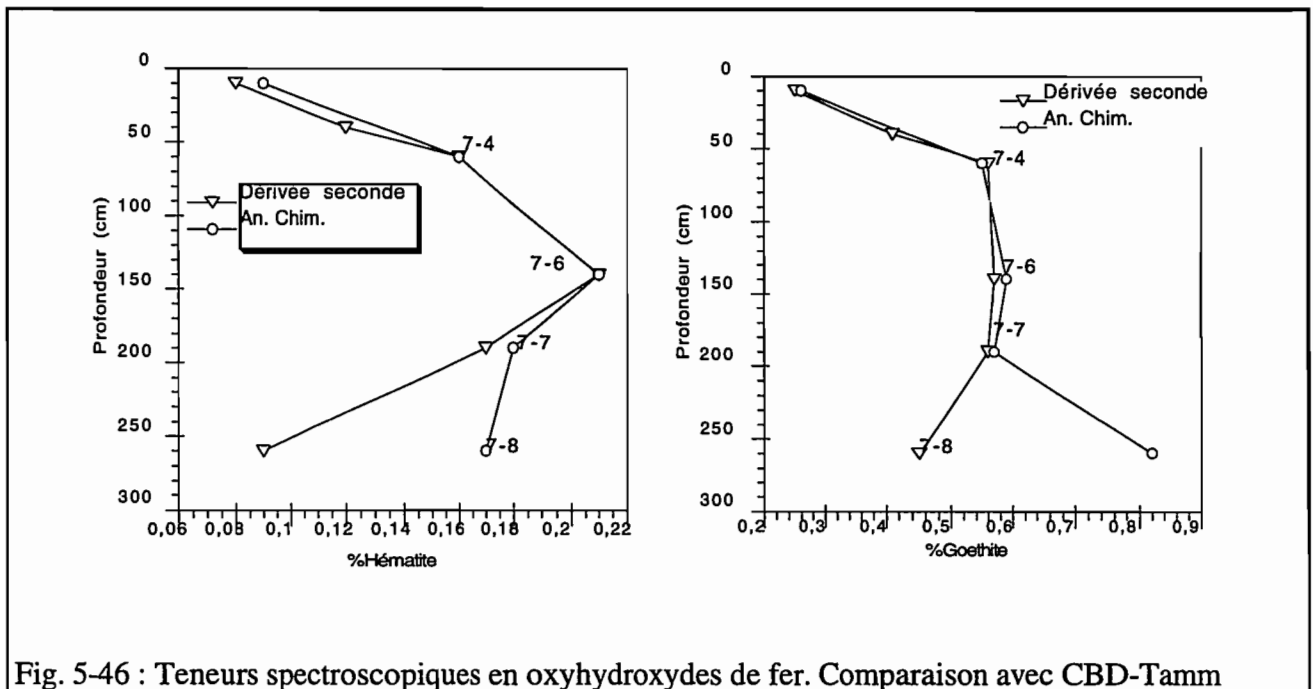


II-6-2-2- Dérivée seconde

Dans ce profil, A1 a une évolution plus marquée que A3 (fig. 5-45). Les variations de la teneur en goéthite sont donc plus forte que celles de l'hématite.



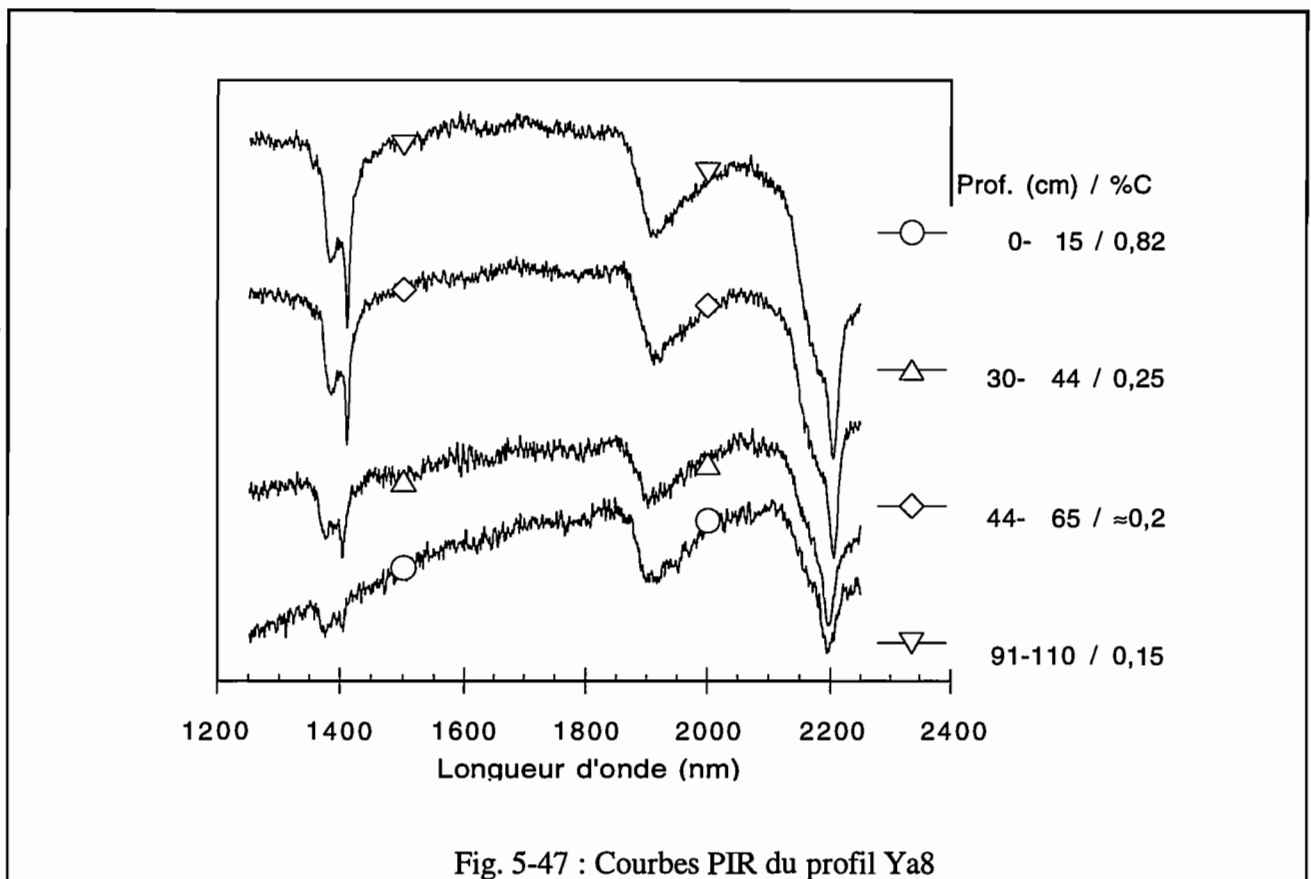
III-6-2-3- Teneurs en goéthite et hématite



Pour ce profil, les 2 méthodes concordent remarquablement bien sauf en Ya7-8. En effet, la dérivée seconde exprime une plus forte diminution de la teneur en hématite. Elle montre également une diminution de la teneur en goethite, alors que les analyses chimiques indiquent le contraire. Cet horizon est hydromorphe, il semble donc logique que la goethite soit destabilisée.

III-7- Profil Ya8 (stade beige ferrugineux)

III-7-1- Domaine du proche infrarouge



Les spectres de réflectance dans le proche infrarouge présentent les mêmes caractéristiques que pour le profil Ya7. La différence entre l'horizon A1 et les autres est plus accentuée car le premier contient beaucoup plus de carbone organique que les horizons plus profonds (0,8% > 0,3 > 0,25%).

III-7-2- Domaine du visible

III-7-2-1- Réflectance diffuse

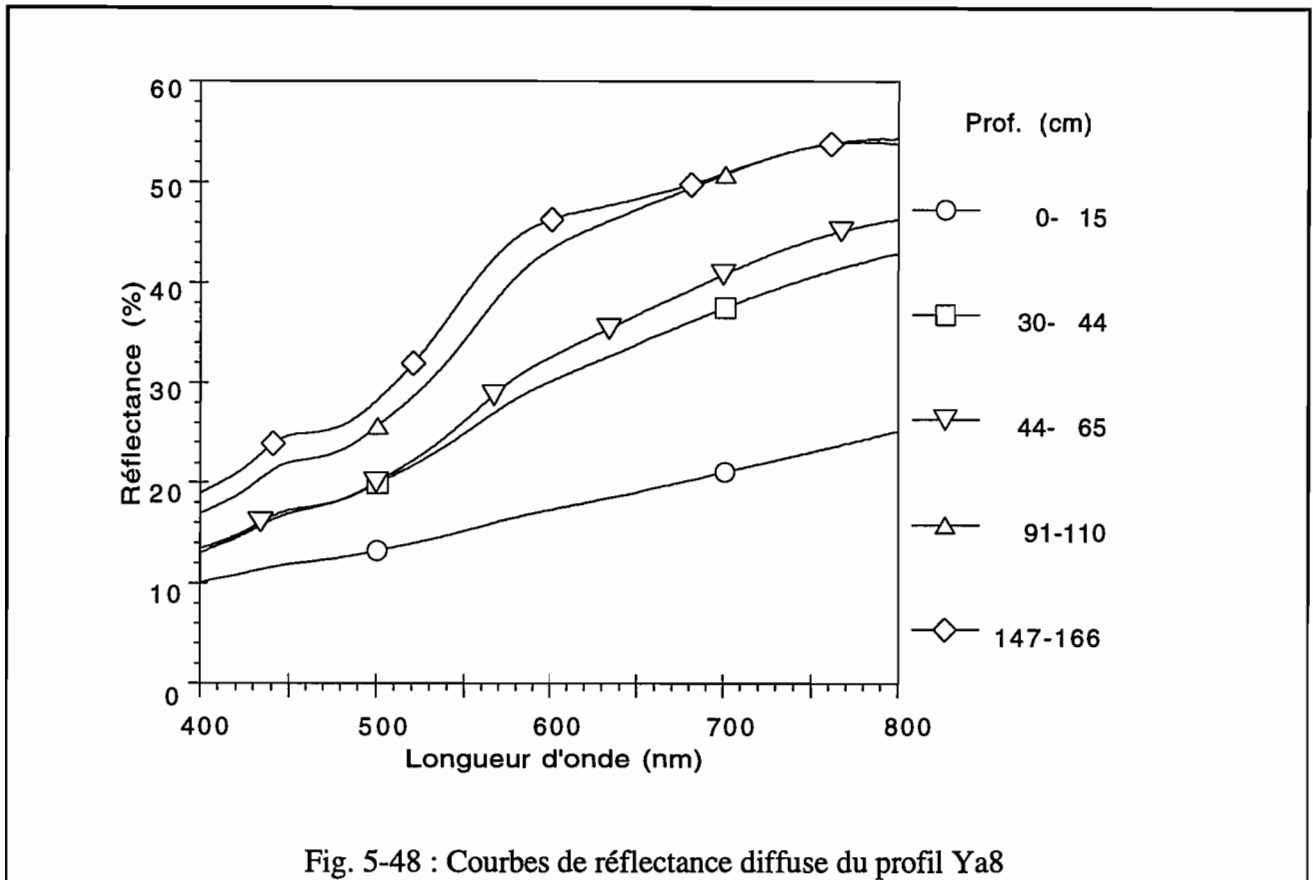
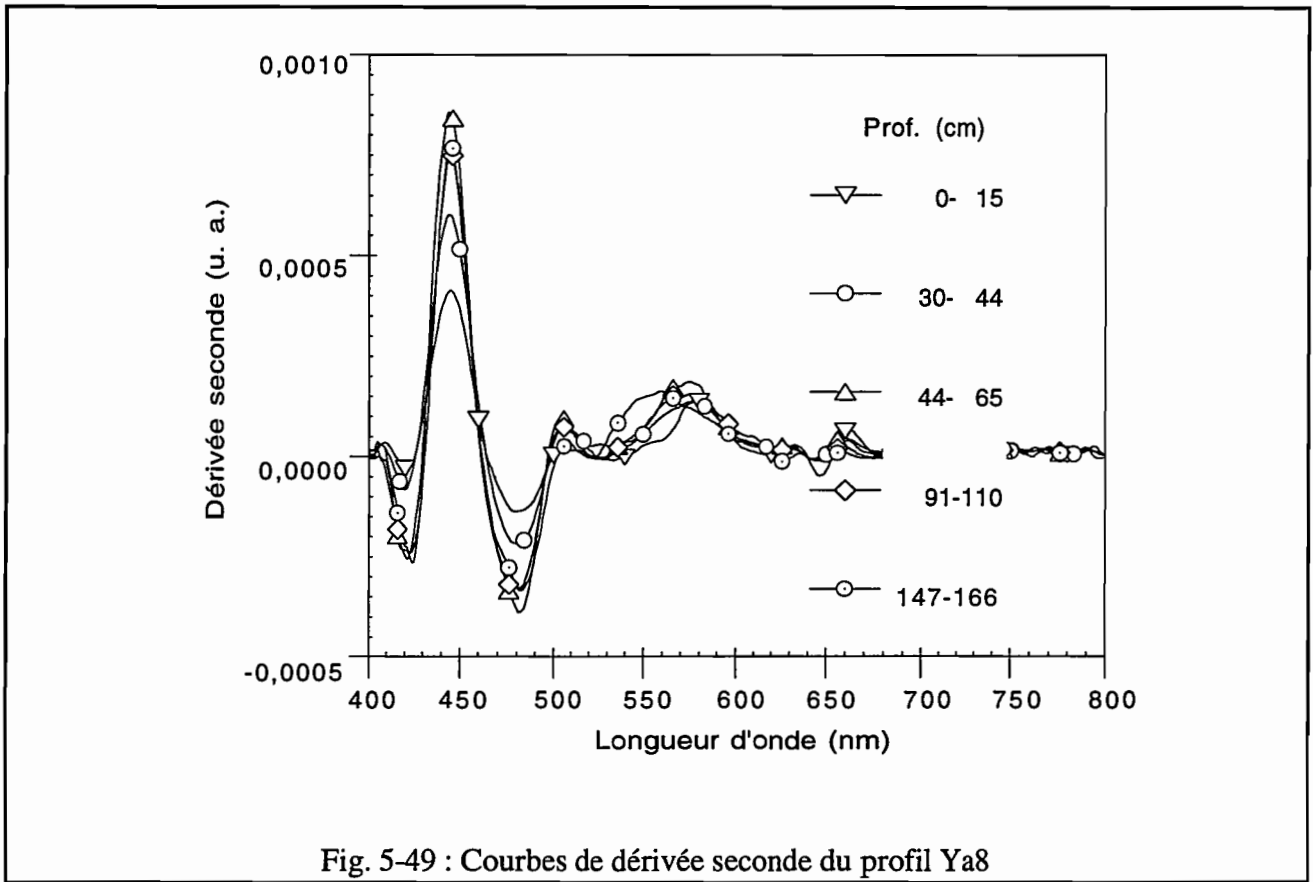


Fig. 5-48 : Courbes de réflectance diffuse du profil Ya8

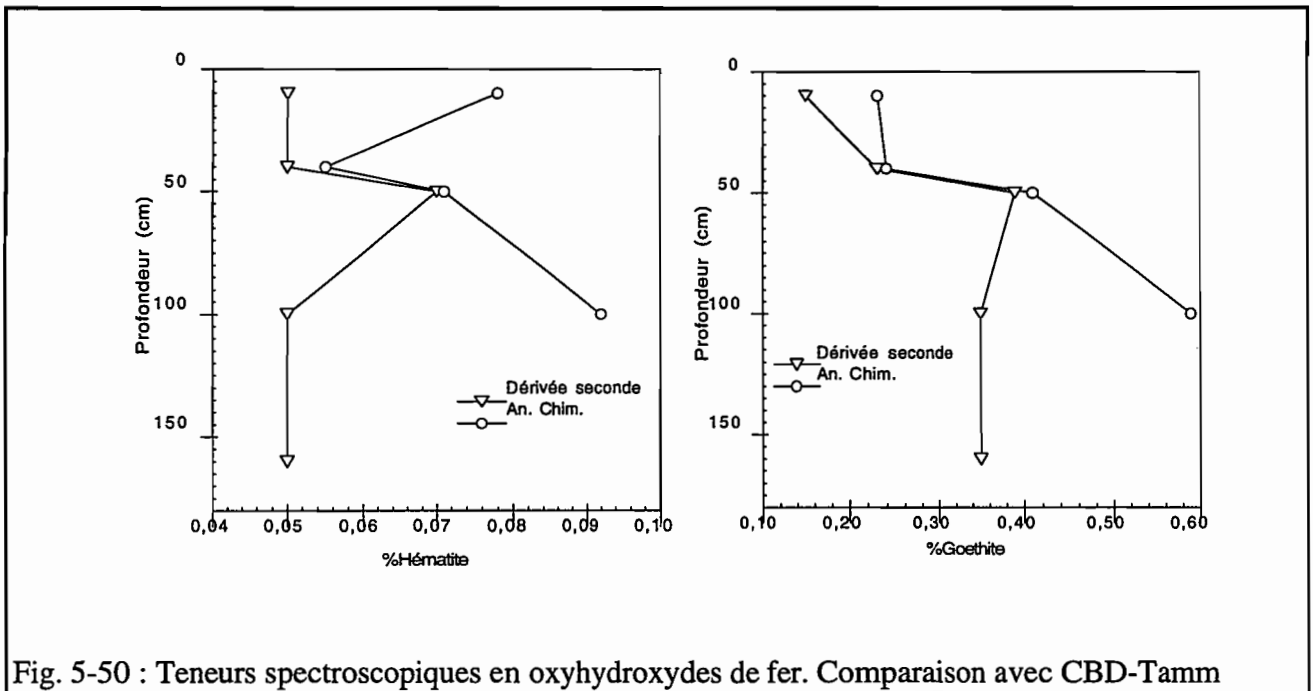
La tendance amorcée lors du stade ferrallitique rouge jaune, s'amplifie ici. A 450 nm, les horizons ont des valeurs de réflectance nettement différentes les unes des autres (fig. 5-48). De plus, on remarque l'amorce d'une bande de la goethite à 650 nm dans l'horizon Ya8-8.

III-7-2-2- Dérivée seconde

Les amplitudes de la bande l'hématite deviennent très faibles et les variations d'un horizon à un autre quasi-nulles (fig. 5-49). En revanche les différences observées pour A1 restent significatives.



III-7-2-3- Teneurs en goethite et hématite



Les teneurs en hématites sont très faibles (aux alentours de 0,05 %) sur tout le profil. On peut estimer que la différence existant sur la teneur en hématite entre la dérivée seconde et les analyses chimiques pour l'horizon Ya8-6 n'est pas significative. En revanche, pour la goethite, l'écart est plus nette (0,35 % pour la dérivée seconde contre 0,6 % pour CBD-Tamm). Là encore, la réalité du terrain (Ya8-6 est un horizon hydromorphe) fait pencher la balance vers l'approche spectroscopique.

III-8- Conclusion

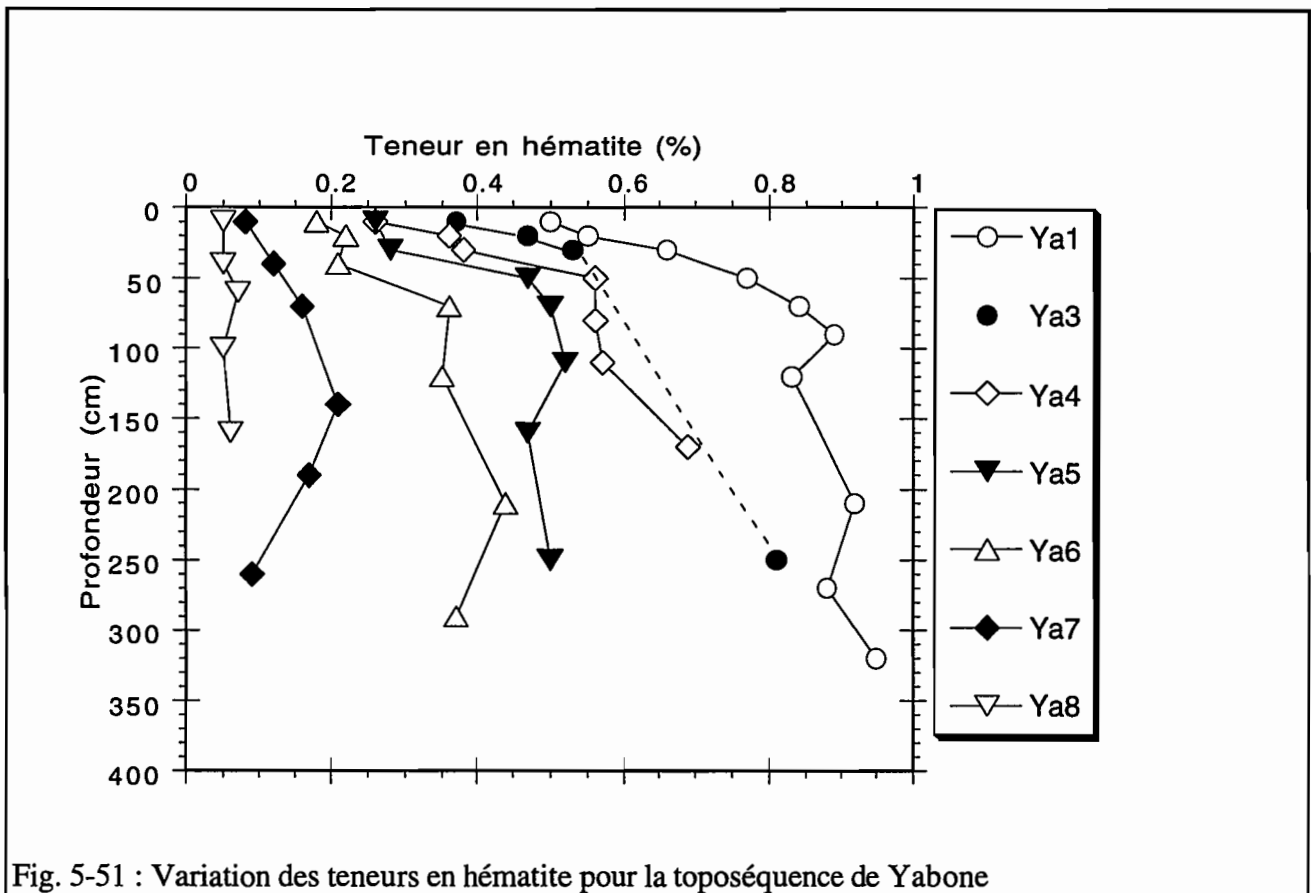


Fig. 5-51 : Variation des teneurs en hématite pour la toposéquence de Yabone

L'analyse de la variation des teneurs en hématite sur l'ensemble de la toposéquence de Yabone (fig. 5-51) montre clairement que la transformation des sols ferrallitiques en sols ferrugineux tropicaux s'accompagne du départ de l'hématite. Ce phénomène traduit l'influence de la matière organique (horizons de surface), la diminution du drainage (voir profil Ya1 dans sa totalité) ainsi que l'hydromorphie (Ya6-7, Ya7-8 et Ya8-6).

La caractérisation fine des teneurs en hématite permet donc l'ouverture vers l'étude de la matière organique (quels types de matière organique sont présents dans les sols de Yabone, quelles sont leurs relations avec les oxyhydroxydes de fer et la kaolinite, ...) et de la circulation des fluides à la surface et à l'intérieur de la toposéquence de Yabone.

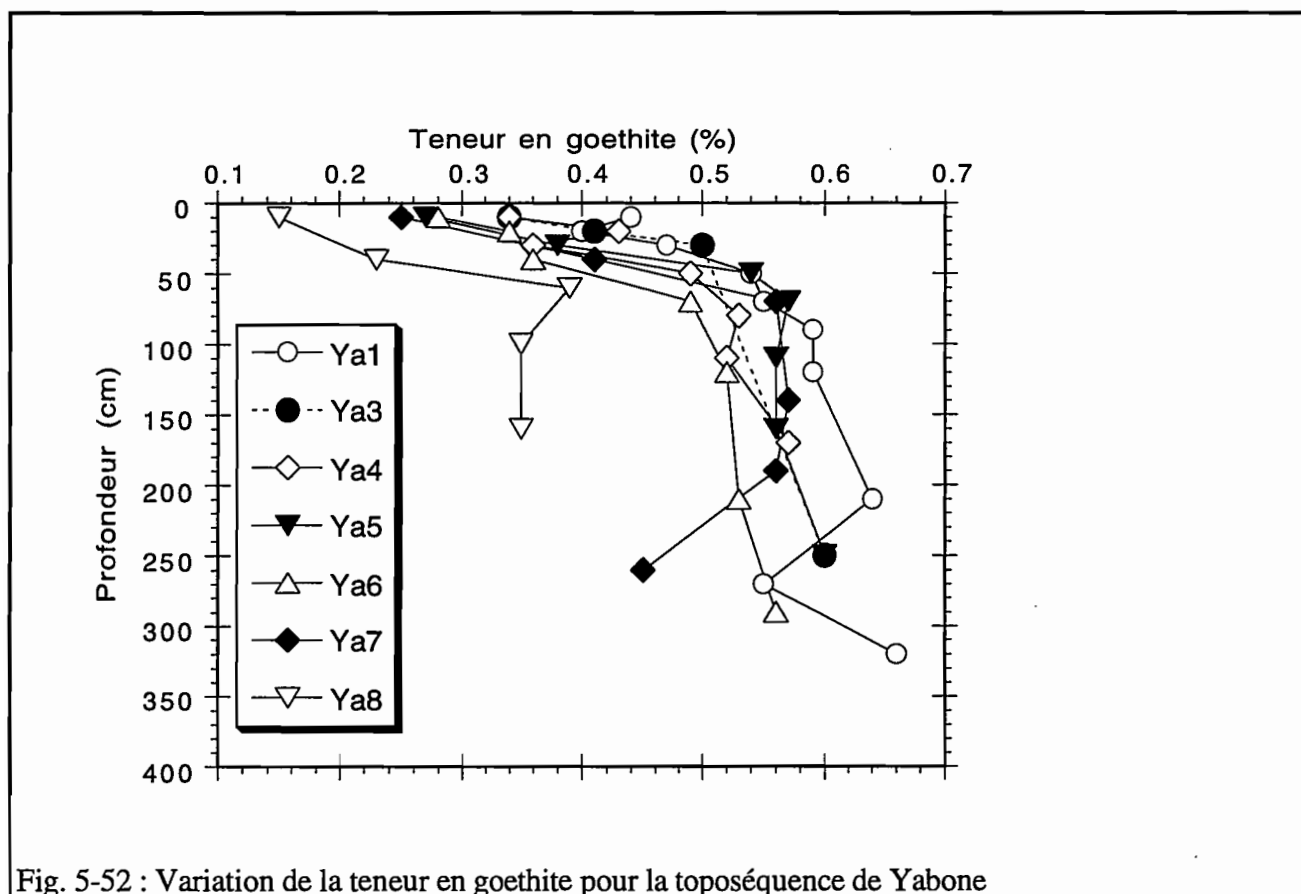


Fig. 5-52 : Variation de la teneur en goéthite pour la toposéquence de Yabone

Les variations des teneurs en goéthite sont moins nettes, sauf pour les horizons de surface. Ceux-ci sont également appauvris en goéthite. Les profils des sols ferrallitiques présentent une certaine unité par rapport au profil beige ferrugineux. En effet, dans Ya8, la teneur en goéthite diminue dès 50 cm de profondeur alors que pour Ya7, par exemple, la teneur en goéthite ne bouge guère de 50 à 200 cm. Il faut y voir l'influence de l'hydromorphie qui se manifeste beaucoup plus dans le profil Ya8.

IV-CONCLUSION DU CHAPITRE

Dans le chapitre « Calibration », on a établi que le paramètre $A1/A1+A3$ donnait la valeur du rapport goéthite/goéthite+hématite. Pour les sols de Yabone, on a trouvé une corrélation satisfaisante ($r=0,94$) entre l'amplitude de la bande de l'hématite A3 et la teneur en hématite déterminée à partir des analyses CBD et Tamm. Cependant, au cours de l'étude de la toposéquence, on a relevé sur quelques échantillons des tendances contradictoires entre les teneurs calculées par dérivée seconde et celle par analyses chimiques. Les observations de terrain montrent que les teneurs déterminées spectroscopiquement sont cohérentes avec la réalité. Pour expliquer les « faux-pas » des analyses chimiques, on a supposé que les phases amorphes titanoferrifères étaient également sensibles au

traitement CBD. De ce fait, les analyses montrent un excès dans la teneur en oxyhydroxydes de fer (goethite + hématite).

Les oxyhydroxydes de fer sont sensibles aux variations d'oxydo-réduction des solutions du sol. Ils sont donc les témoins des caractéristiques de la circulation de l'eau dans la toposéquence. Or, le drainage ou au contraire l'engorgement dépendent de la structure des sols, et donc de leur porosité. Pour mieux comprendre l'évolution des teneurs en goethite et hématite, il faut donc s'intéresser à l'organisation des sols ferrallitiques et ferrugineux tropicaux.

REFERENCES

Bartoli F., Philippy R. and Burtin G., 1988b, Aggregation in soils with small amounts of swelling clays. I. Aggregate stability, *Journal of Soil Science* , 39, pp. 617-628

Bigham J. M., Golden D. C., Buol S. W., Weed S. B. and Bowen L. H., 1978, Iron oxide mineralogy of well-drained ultisols and oxisols : II. Influence on color, surface area and phosphate retention, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, Vol. 42, pp. 825-830.

Boudeulle M. et Muller J.P., 1988, Structural characteristics of hematite and goethite and their relationships with kaolinite in a laterite from Cameroun. A TEM study, *Bull. Mineral.*, 1988, III, pp. 149-166.

Cambier P. et Prost R., 1981, Etude des associations argile-oxyde : organisation des constituants d'un matériau ferrallitique, *Agronomie* , 1 (9), pp. 713-722

Cambier P. et Picot C., 1988, Nature des liaisons kaolinite-oxyde de fer au sein des microagrégats d'un sol ferrallitique, *Science du Sol* , Vol.26/4, pp. 223-238.

Cerri C., Feller C., Balesdent J., Victoria R. et Plenecassagne A., 1985, Application du traçage isotopique naturel en ¹³C, à l'étude de la dynamique de la matière organique dans les sols, *C. R. Acad. Sc. Paris*, t.300, série II, n° 9, pp. 423-428

Chauvel A., 1977, Recherches sur la transformation des sols ferrallitiques dans la zone tropicale à saisons contrastées, *Travaux et Documents de l'O.R.S.T.O.M.*, Vol. 62, 511 p.

Chauvel A., Pedro G. et Tessier D., 1976, Rôle du fer dans l'organisation des matériaux kaoliniques. Etudes expérimentales, *Sciences du Sol* , n° 2, pp. 101-113

Chenu C., Pons C. H. and Robert M., 1987, Interaction of kaolinite and montmorillonite with neutral polysaccharides, in "*Proceedings of the International Clay Conference, Denver, 1985* ", L. G. Scultz, H. van Olphen and F. A. Mumpton eds., The Clay Minerals Society, pp. 375-381.

Chenu C., 1989, Influence of a fungal polysaccharide, scleroglucan, on clay microstructures, *Soil Biochem.*, Vol. 21, N° 2, pp. 299-305.

Chenu C. et Guérif J., 1991, Mechanical strength of clay minerals as influenced by an adsorbed polysaccharide, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 55, pp. 1076-1080.

Colleuille H., 1993, Approches physique et morphologique de la dynamique structurale des sols. Application à l'étude de deux séquences pédologiques tropicales, *ORSTOM*, TDM 116, 312p. + annexes

Colleuille H., Kaloga B., Braudeau E. et Grimaldi M., 1994, Critères de différenciation des sols ferrallitiques et des sols ferrugineux tropicaux, *C. R. Acad. Sci. Paris*, t. 319, série II, pp. 1375-1382

Curran P. J., Foody G. M., Kondratyev K. Y., Kozoderov V. V. and Fedchenko P. P., 1990, Remote sensing of soil humus, in « *Remote sensing of soil and vegetation in the USSR* », Taylor and Francis, pp. 83-102

Dorioz J.M. et Robert M., 1987, Aspects microscopiques des relations entre les microorganismes ou végétaux et les argiles. Conséquence sur les microorganisations et la microstructuration des sols, in "*Micromorphologie des sols*", *Actes de la VIIe Réunion Internationale de Micromorphologie des Sols*, Paris, AFES, pp.353-361.

Feller C., Fritsch E., Poss R. et Valentin C., 1991, Effet de la texture sur le stockage et la dynamique des matières organiques dans quelques sols ferrugineux et ferrallitiques, *Cah. ORSTOM, sér. Pédol.*, n° 1, pp.25-36

Feller C., François C., Villemin G., Portal J.-M., Toutain F. et Morel J.-L., 1991, Nature des matières organiques associées aux fractions argileuses d'un sol ferrallitique, *C. R. Acad. Sci. Paris*, t. 312, Série II, pp. 1491-1497.

Grey I.E., Watts J. A. and Bayliss P., 1994, Mineralogical nomenclature : pseudorutile revalidated and neotype given, *Mineralogical Magazine*, Vol. 58, pp. 597-560

Jambu P., Fustec E. et Jacquesy R., 1978, Les lipides des sols : nature, origine, évolution, propriétés, *Science du Sol*, 4, pp. 229-240

Jeanroy E., Rajot J.L., Pillon P. and Herbillon A.J., 1991, Differential dissolution of hematite and goethite in dithionite and its implication on soil yellowing, *Geoderma* , 50, pp. 79-94.

Kaloga B., 1990, Relation entre transformations morphologiques et physico-chimique de l'héritage ferrallitique au Sénégal méridional, in « *Journées Laboratoires* », ORSTOM-Bondy, 18-20 septembre, pp. 81-102

Kämpf N. and Schwertmann U., 1983, Goethite and hematite in a climosequence in southern Brazil and their application in classification of kaolinitic soils, *Geoderma* , 29, pp. 27-39.

Macedo J. and Bryant B., 1987, Morphology, mineralogy, and genesis of a hydrosequence of oxisols in Brazil, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 51, pp. 690-698.

Madeira J., 1991, Etude quantitative des relations constituants minéralogiques - réflectance diffuse des latosols brésiliens : application à l'utilisation pédologique des données satellitaires TM (région de Brasilia), *Thèse de Doctorat* , Université de Paris VI, 239 p.

Malengreau N., Bedidi A., Muller J. P., Herbillon A., 1995, Spectroscopic control of iron oxides dissolution process in lateritic soils, *European Journal of Soil Science* , accepté

Muller J. P., 1978, La séquence verticale d'organisation des horizons meubles, ferrallitiques au Cameroun. Variations en latitude en fonction du pédoclimat et de l'âge des sols, *Cahiers ORSTOM* , Série Pédologie, 16, pp. 73-82

Roose E., 1980, Dynamique actuelle de sols ferrallitiques et ferrugineux tropicaux d'Afrique occidentale, *Thèse* , Orléans, 586 p.

Schnitzer M., 1991, Soil organic matter-The next 75 years, *Soil Science* , Vol. 151, N° 1, pp. 41-58.

Schwertmann U., 1988, Occurrence and formation of iron oxides in various pedoenvironments, in « *Iron in Soils and Clay Minerals* », NATO ASI Series, Series C, Vol. 217, pp. 267-308

Sherman D.M. et Waite T.D., 1985, Electronic spectra of Fe³⁺ oxides and oxide hydroxides in the near IR to near UV, *American Mineralogist* , Vol. 70, pp. 1262-1269.

Staimesse J. P., 1967, Contribution à l'étude des sols jaunes de Basse-Casamance, *ORSTOM*, Rapport de stage, Dakar, 112 p.

Tessier D. et Grimaldi M., 1995, Comportement et organisation des pâtes d'argiles. Importance des cycles de dessiccation-humectation, in « *Minéraux finement divisés* », Sciences géologiques, 46, pp. 243-256.

CHAPITRE 6

REFLECTANCE DIFFUSE
ET
STRUCTURE DU SOL

I- STRUCTURE D'UN SOL

Ce chapitre est prospectif, c'est-à-dire qu'il a pour objectif d'étudier l'apport éventuel de la spectroscopie en réflectance diffuse à l'étude de la structure d'un sol. Avant toute chose, il est nécessaire d'effectuer un rappel sur la structure d'un sol.

I-1- Introduction

Dans le chapitre précédent, on a considéré les sols étudiés sous l'angle de leur composition minéralogique. Cependant, un sol ne se résume pas à une juxtaposition de minéraux avec ou sans matière organique, il faut prendre en compte le paramètre "structure du sol". La structure d'un sol peut s'appréhender de 3 façons (Colleuille, 1993).

Tout d'abord, les pédologues considère la structure comme un assemblage relativement homogène des différents constituants du sol; cet assemblage est constitué d'unités structurales de différentes tailles appelées agrégats. Ainsi, la terre fine est l'ensemble des agrégats de dimension inférieure à 2 mm.

La seconde démarche consiste à assimiler un sol à un géomatériau poreux. Dans ce cas, on privilégie l'étude des vides existant dans ce matériau. En effet, l'assemblage des différents types d'agrégats ménage des vides, appelés pores, par lesquels s'effectue la circulation de l'eau. Le sol est donc envisagé ici sous une forme dynamique et c'est le domaine d'étude des physiciens du sol en général et des hydrodynamiciens en particulier.

Enfin, on peut se demander quel peut-être le comportement d'un sol et donc de ses agrégats vis-à-vis des cultures ou des précipitations. Ainsi, les mécaniciens du sol sont surtout intéressés par les études portant sur la cohérence de la structure.

I-2- Notion d'agrégats

On peut définir l'organisation d'un sol par la manière dont sont assemblés ses divers constituants. Cet assemblage est appelé agrégat. Cette définition a pour conséquence que l'on peut appréhender la notion d'agrégat par 2 paramètres : la taille et la stabilité. Ainsi, un agrégat peut être considéré comme le premier niveau d'organisation visible à l'oeil nu ou alors comme une organisation cohérente et stable. Dans le cas des sols ferrallitiques, par exemple, la principale caractéristique structurale est une microagrégation généralisée. Sur un sol ferrallitique de Moyenne Casamance, la taille des microagrégats (ou micronodules) est d'une centaine de μm (Cambier et Prost, 1981), et ces microagrégats sont stables par rapport à l'humectation (Chauvel et al, 1976). Pour le sol ferrallitique rouge de Yabone, la taille moyenne des microagrégats est plus importante,

400 μm (Colleuille, 1994). Il existe bien évidemment des agrégats de toutes tailles, des assemblages d'agrégats, ce qui permet de subdiviser la structure d'un sol en mottes, macroagrégats, etc.

Les relations des différents agrégats entre eux engendrent des vides. L'étude de la structure doit donc prendre en compte le paramètre porosité.

I-3- Définition de la porosité

La porosité est le rapport du volume des vides au volume total du sol. sa valeur varie d'un type de sol à un autre. Pour les sols ferrallitiques, elle est de 70% ou plus (Riou, 1990)

La figure 6-1 montre la microorganisation des horizons B2 des profil rouge ferrallitique (Ya1-6) et beige ferrugineux (Ya8-6).

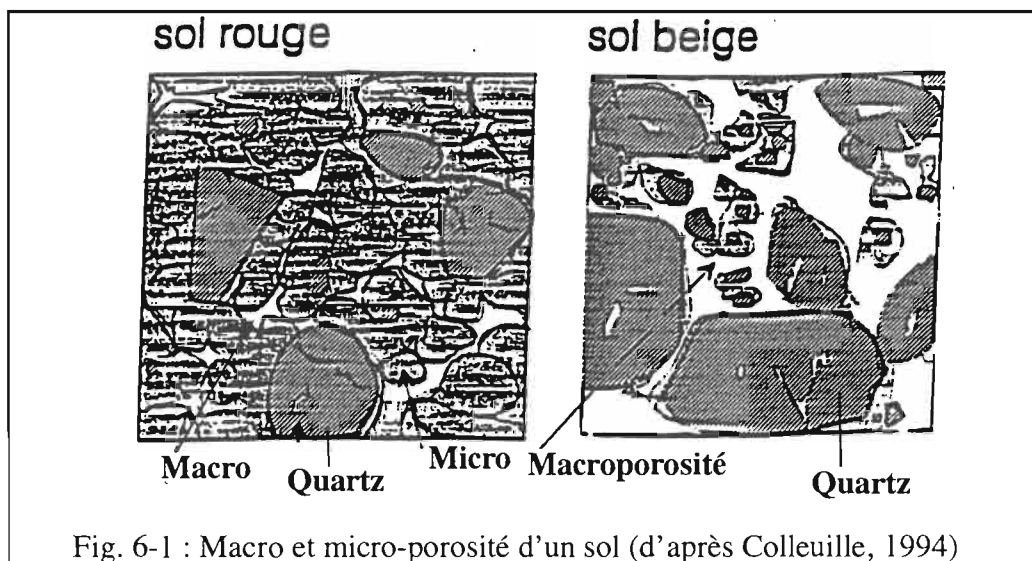


Fig. 6-1 : Macro et micro-porosité d'un sol (d'après Colleuille, 1994)

Traditionnellement, on distingue une macroporosité d'une microporosité (fig. 6-2). La macroporosité est constituée par les vides situés entre les agrégats, autrement dit, elle correspond aux pores occupés par l'eau de gravité. La microporosité est la porosité intra-agrégats (pores occupés par l'eau capillaire. Cette notion est explicitée plus loin). En réalité, la capillarité ne dépend pas exclusivement de la dimension des pores, la limite entre macro et micro-porosité fluctue en effet selon l'évolution de l'organisation du sol au cours de l'année, de l'activité biologique, par exemple. Néanmoins, on peut situer cette limite entre 8 et 40 μm (Riou, 1990). D'après l'étude de Cambier et Prost (1981, sur sol ferrallitique), les pores intermicronodulaires (macropores) auraient un rayon de 10 μm .

Cette porosité est remplie d'eau dans le cas d'un sol saturé, d'air si le sol est sec. Entre les 2 états, l'air et l'eau coexistent.

Cette vision de la porosité est statique. Or, un sol est un matériau soumis à de nombreuses influences. Par exemple, après de fortes précipitations, une période de sécheresse peut s'installer.

On comprend alors que la distribution de l'eau dans l'ensemble de la porosité fluctue pendant ces 2 épisodes. Il faut donc intégrer une vision dynamique à la relation eau - porosité.

I-4- Les différentes formes de l'eau - Notion de potentiel

Dans un sol, l'eau possède des énergies (potentiels) différentes selon qu'elle se trouve dans la macro ou la micro-porosité. C'est ainsi que l'on distingue l'eau de gravité, qui s'écoule dans la macroporosité, de l'eau liée aux divers constituants du sol. Cette dernière peut être soit « collée » à la surface des minéraux, on parle alors d'eau adsorbée, immobile dans les conditions naturelles, soit plus faiblement liée; dans ce cas, elle peut être mobilisée au cours d'un épisode de dessèchement du sol, par exemple. Cette eau est appelée eau de capillarité. Elle se situe en effet dans la microporosité, dans des pores de petit diamètre (capillaires).

Si on prend comme hypothèse que l'eau du sol est pure et que le sol est non saturé, le potentiel total de l'eau est donc la somme du potentiel gravimétrique et du potentiel capillaire (cas simplifié). Le potentiel capillaire (ou potentiel matriciel si on tient compte de toutes les interactions existant entre l'eau et la matrice du sol) s'exprime de différentes façons. Parmi elles, on a choisi d'utiliser le logarithme du potentiel, appelé pF. La connaissance du potentiel capillaire permet d'accéder au diamètre maximal des pores remplis d'eau (tab. T6-1). Plus le pF est élevé, plus le sol est sec et plus le diamètre des pores encore emplis par l'eau est petit. Cette relation est très utile car l'alimentation en eau des plantes dépend du volume d'eau qu'elles sont susceptibles d'extraire du sol. Au cours d'un processus de dessèchement d'un sol, les plantes puisent l'eau dans des pores de plus en plus petits, l'eau est donc de moins en moins mobilisable.

pF	Pression (bar)	Diamètre max. des pores (µm)	
1	0,01	300	Saturation
2	0,1	30	Eau de gravité
2,54	0,32	9	Capacité au champ (1)
3	1	3	
4	10	0,3	Point de flétrissement temp.
4,2	15,8	0,2	Point de flétrissement perm.

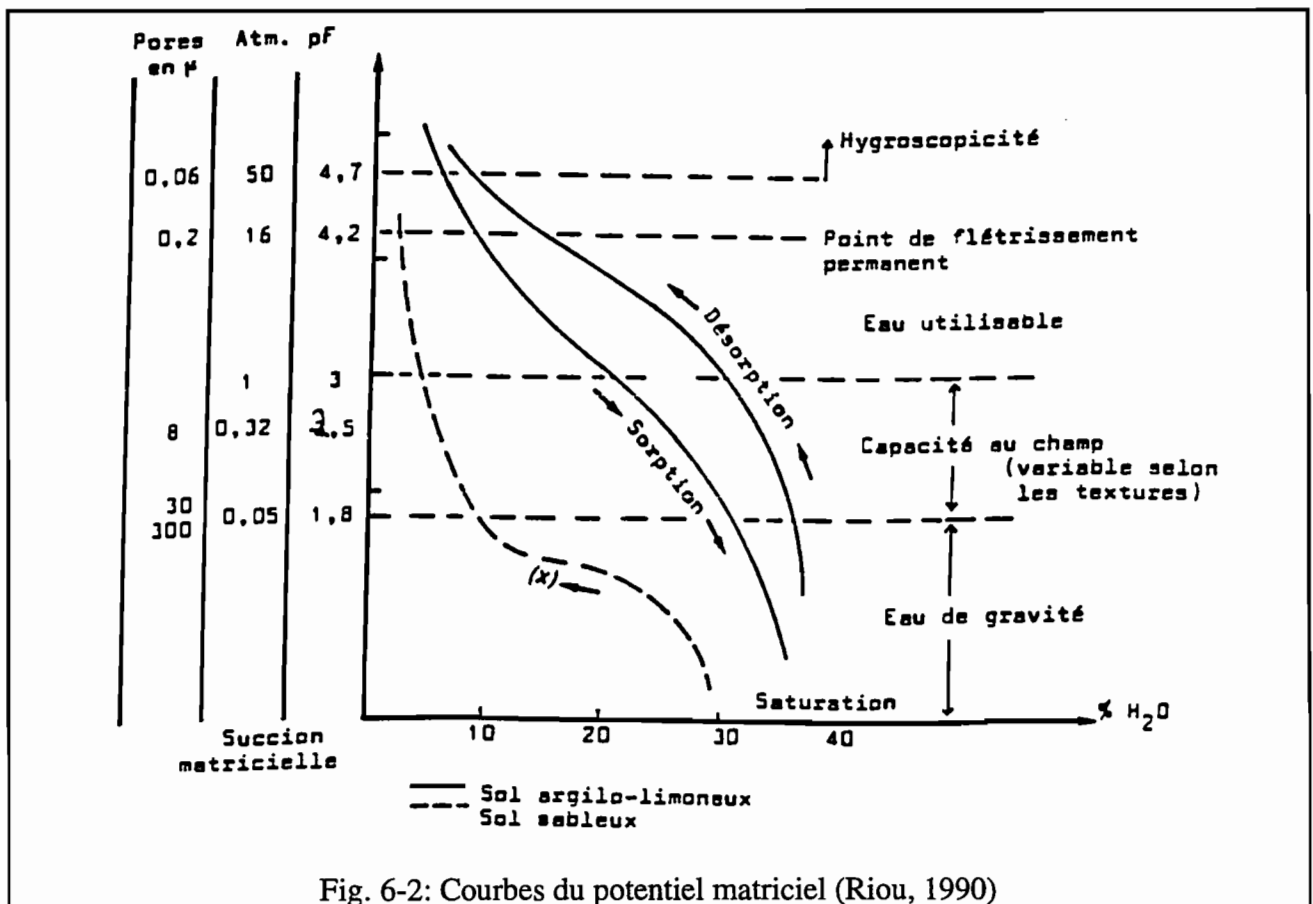
Tab. T6-1: Relations entre pression, pF et diamètre maximal des pores emplis d'eau
temp. = temporaire; perm. = permanent
(1) : cette valeur dépend de la structure du sol

A partir d'un certain pF, la demande en eau des plantes devient supérieure au volume offert par le sol. Si cette situation perdure, alors les plantes meurent : c'est le point de flétrissement permanent (pF = 4,2). On voit donc tout l'intérêt de la connaissance du potentiel matriciel d'un sol.

En laboratoire, on fixe le potentiel matriciel d'un sol en lui imprimant une pression donnée. Le tableau T6-1 fournit l'équivalence entre la pression et le pF.

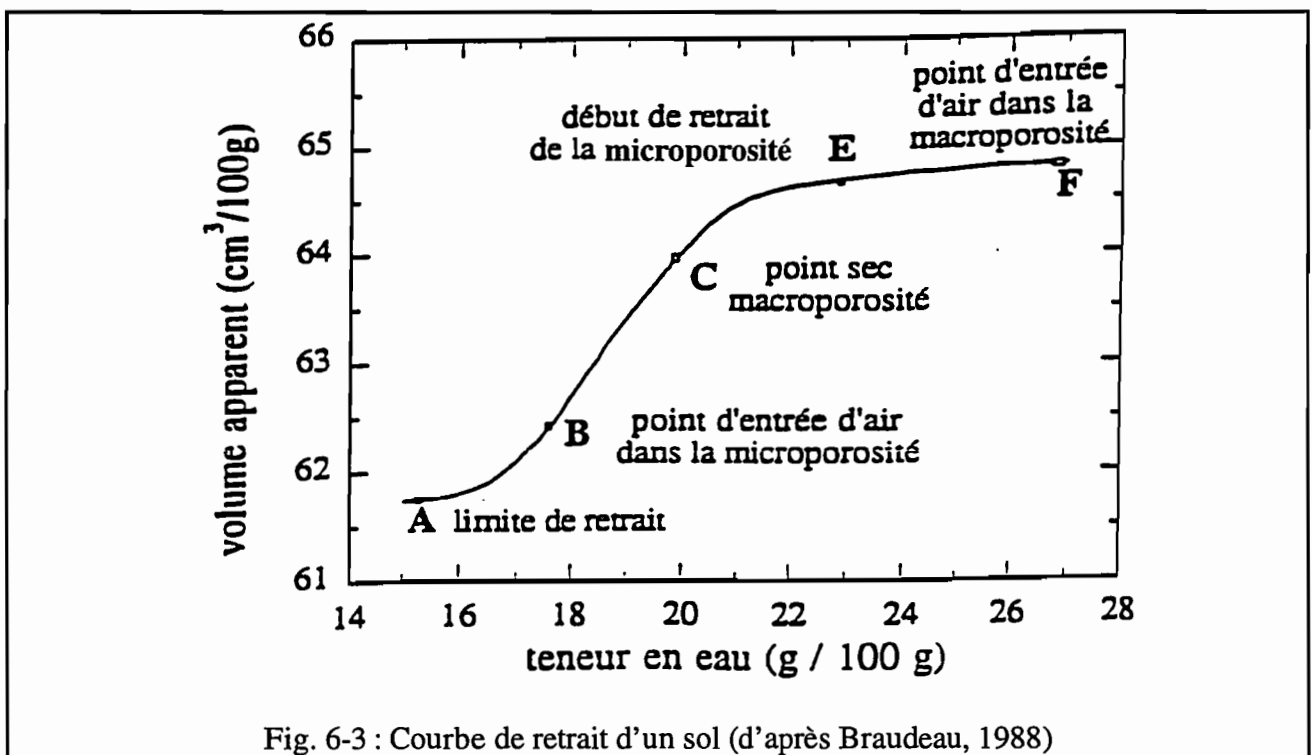
Remarques :

Dans ce modèle des relation eau - sol, les pores sont supposés sphériques. De plus, ils considérés comme étant rigides, c'est-à-dire qu'ils ne se déforment pas au cours de l'humectation ou du dessèchement. Or, si on prend un volume de sol, on constate que celui-ci diminue pendant la phase de séchage. De même, la valeur du pF ne signifie pas grand chose si on ignore la structure du sol. Il est ainsi courant d'établir pour un sol donné la courbe expérimentale liant le pF à la teneur en eau. Dans ce cas, si on compare les courbes d'un sol argileux et d'un sol sableux, on s'aperçoit que ces 2 sols se dessèchent à des rythmes différents (fig. 6-2). Les concepts liés à des valeurs précises de pF (capacité au champ, point de flétrissement) correspondent donc à des teneurs en eau variables selon le type de sol.



I-5- Courbe de retrait d'un sol

La variation de volume d'un échantillon de sol en fonction de sa teneur en eau au cours du séchage est un phénomène largement étudié (Tessier, 1984; Bruand, 1985, par exemple). Expérimentalement, elle est décrite par la courbe de retrait. La figure 6-3 explique la relation existant entre la diminution de volume de sol et la répartition de l'eau pendant une phase de séchage. Entre la fin de l'humectation et le point F, toute la porosité (macro et micro-porosité) est emplie d'eau. Le point F correspond à la limite de saturation : l'évacuation de l'eau de la macroporosité s'accompagne d'une entrée d'air. Entre F et E, ce phénomène se poursuit, la diminution du volume de l'échantillon est alors faible. En E, le retrait de la microporosité débute, mais elle est toujours emplie d'eau (pas d'entrée d'air). En C, la macroporosité est occupée uniquement par l'air, tandis que la microporosité est toujours saturée en eau en raison de sa forte rétraction (la diminution de volume des vides est égale au départ d'eau). A partir de B, le retrait diminue, ce qui entraîne l'entrée d'air dans la microporosité. A partir de A, le volume de l'échantillon reste constant, bien que le départ d'eau se poursuive.



En ce qui concerne la relation entre réflectance et distribution de l'eau dans la porosité, le point central semble donc se trouver sur le segment CB. Effectivement, juste avant le point C, les agrégats sont entourés d'une pellicule d'eau, alors qu'après ce point, ils sont entourés d'air. En ce qui concerne le point B, on remarque qu'avant les agrégats sont saturés en eau et qu'après l'air remplace l'eau progressivement..

La partie résultat de ce chapitre a été divisé en 2. Tout d'abord, on étudiera les relations existant entre réflectance et l'humidité. Puis, on analysera des classes d'agrégats. Ces agrégats sont issus de fragmentation d'échantillons de sol.

II- HUMIDITE ET REFLECTANCE DIFFUSE

II-1-Introduction

A la suite de cette présentation, la question qui se pose est la suivante : quel peut-être l'apport de la réflectance diffuse à l'étude de la structure du sol?

La spectroscopie en réflectance diffuse est une méthode sensible à la nature du milieu entourant les agrégats (l'eau et l'air ont des indices de réfraction différents). C'est ainsi que l'on a noté qu'un sol sec et un sol humide n'auront pas des spectres de réflectance identiques.

La figure 6-4 permet d'aborder la question complexe de l'influence de l'humidité sur les spectres de réflectance de sols. Celle-ci représente l'évolution de la réflectance d'un latosol rouge (échantillon A3Bo2, terre fine) au cours de son dessèchement. On remarque que les valeurs de réflectance augmentent avec la quantité d'eau évacuée. Le fait que pour une teneur en eau de 0,62, la réflectance soit supérieure à celle enregistrée pour une teneur de 0,54 est probablement dû à la présence d'une couche d'eau à la surface de l'échantillon (dans ce cas, la contribution de la réflectance surfacique est importante, voir chapitre 3A). On constate également que l'augmentation de la réflectance ne s'effectue pas de façon régulière. En effet un saut dans les valeurs de réflectance se produit entre 0,37 et ,27 de teneur en eau. Lors d'une expérience semblable, Bédidi et al. (1992) ont lié évolution spectrale et courbe de retrait. Ils ont notamment remarqué que la hausse des valeurs de réflectance était lié à l'entrée d'air dans la microporosité. Autrement dit, au cours du processus amenant un échantillon de l'état saturé à l'état sec, on peut établir un parallèle entre les hausses de réflectance et la distribution de l'eau dans l'échantillon. On rejoint ainsi l'optique hydrodynamicienne de la structure d'un sol.

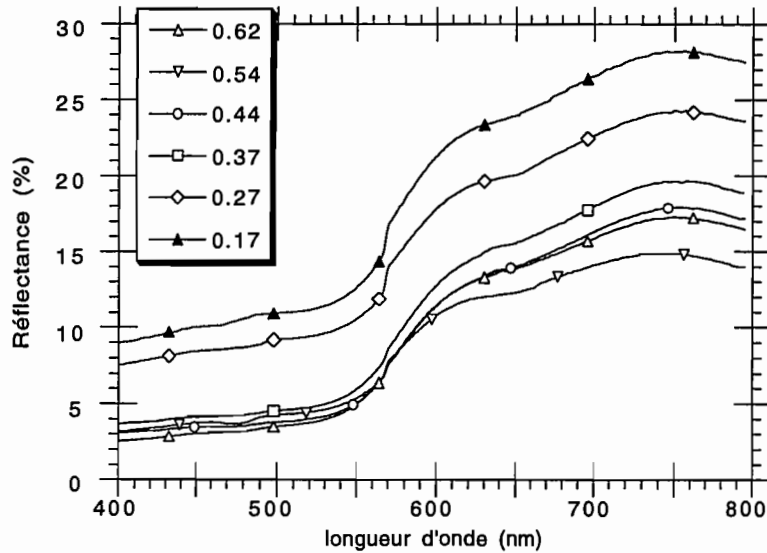


Fig. 6-4 : Variation des valeurs de réflectance de l'échantillon A3Bo2 en fonction de la teneur en eau (sur terre fine)

Lors de étude de la toposéquence de Yabone, Colleuille (1993, 1994) a montré que les sols ferrallitiques et ferrugineux se distinguaient par leur structure (disparition de la microstructure agrégée, cf. fig. 6-1).

L'objectif de ce chapitre est donc de tenter d'établir une correspondance entre les données de réflectance et les données de porosité. Pour cela, on a mesuré la variation de la réflectance avec la teneur en eau des échantillons Ya1-6 et Ya8-5. A titre de comparaison, on a également étudié l'horizon de surface A1 du profil rouge ferrallitique (texture sableuse). Ainsi, on aura des données sur 3 organisations différentes

II-2- Protocole expérimental

Le principal problème qui se pose est de trouver des mottes de dimension adaptée au porte-échantillon du spectrophotomètre. On a choisi d'humecter une motte de diamètre correspondant à celui des coupelles (4 cm); une fois cette motte saturée, on adapte sa hauteur pour qu'elle ne dépasse pas celle de la coupelle. Les coupelles utilisées pour ces expériences possèdent un fond poreux, ce qui permet à la fois la saturation et l'écoulement de l'eau. Après chaque mesure, on pèse l'échantillon (le dessèchement pendant les mesures est négligeable; Brassat, 1991). A la fin, l'échantillon est mis à l'étuve à 105° C pendant 24 h. Ainsi, en connaissant son poids sec, on peut déterminer sa teneur en eau pour les différents stades de sa phase de séchage.

II-3- Résultats

II-3-1- Domaine du visible

II-3-1-1 Sol ferrallitique

L'étude de la variation de la réflectance du sol ferrallitique selon la teneur en eau (fig. 6-5) montre que les valeurs de réflectance augmentent avec la perte en eau, mais l'importance de cette hausse dépend de la longueur d'onde. On retrouve les résultats de Courault (1989) et Bédidi et al. (1992), obtenus sur la terre fine. L'augmentation est davantage marquée dans le domaine de non absorption des oxydes de fer -par exemple à 800 nm (entre 0,38 et 0,095, elle s'élève à 4,6 %)- qu'à 480 nm, où sa valeur est seulement de 0,4 % (pour le même intervalle de teneur en eau). De plus on remarque qu'à 800 nm, les courbes s'ordonnent en fonction du dessèchement, alors qu'à 480 nm, ce phénomène n'apparaît pas. Ainsi, il est préférable, pour la suite du raisonnement, de se placer à 800 ou à 750 nm qu'à 480 nm.

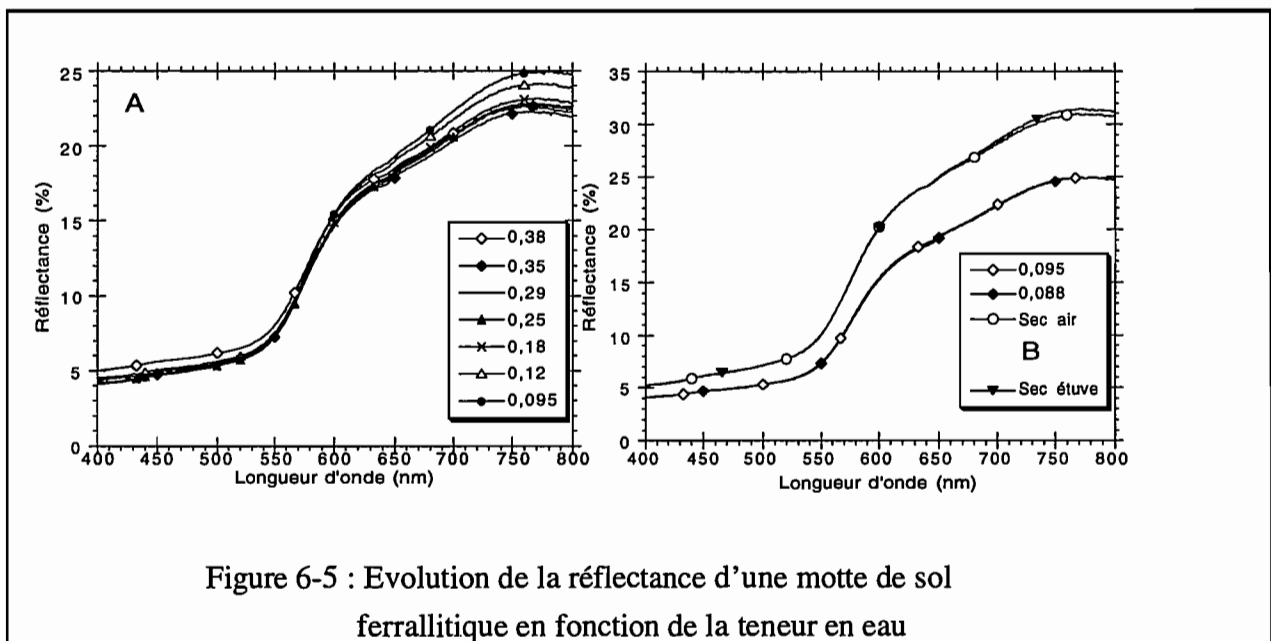


Figure 6-5 : Evolution de la réflectance d'une motte de sol ferrallitique en fonction de la teneur en eau

Remarque

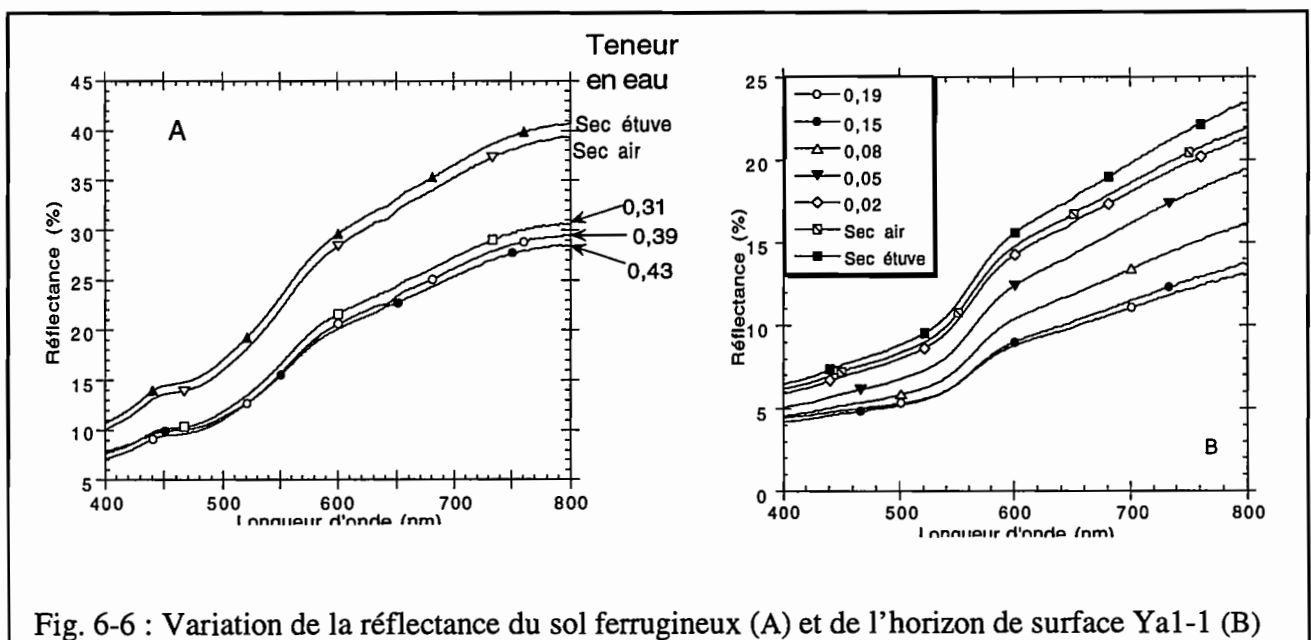
Dans le domaine d'absorption des oxydes de fer, la courbe correspondant à une teneur en eau de 0,38 se distingue des autres (valeurs de réflectance plus élevées). Pour cette teneur en eau, on peut penser que l'eau forme encore une mince pellicule d'eau à la surface des grains. Cette hétérogénéité de la surface provoque une augmentation de la réflectance surfacique. On retrouve donc le même phénomène rencontré sur la figure 6-4.

Mais le trait le plus important est la hausse importante qui se produit entre le sol à 0,089 de teneur en eau et le sol sec (6 %). En confrontant ce résultat avec les données de Colleuille (1993) sur ce même sol, on constate que 0,089 correspond approximativement à un pF de 4,2. (à pF = 2, on a une teneur en eau de 0,17; à pF = 3 correspond 0,13 et à pF = 4,2, on a 0,9). On retrouve donc sur une motte le résultat de Bédidi et al. (1992).

II-3-1-2- Sol ferrugineux et sol de surface

Le sol ferrugineux (Fig. 6-6A) a un comportement différent de celui du sol ferrallitique. En effet, si on examine l'intensité du saut de réflectance en fonction de la longueur d'onde, on remarque qu'il s'effectue de façon moins contrasté. Le manque de données entre la teneur en eau 0,31 et le sol sec à l'air ne permet pas de localiser pour quelle teneur en eau s'effectue l'entrée d'air dans la microporosité.

Pour le sol de surface (fig. 6-6B), la variation de réflectance pendant le dessèchement et selon la longueur d'onde est encore moins contrastée. De plus, on observe pas la présence d'un saut net entre 2 teneurs en eau.



II-3-2- Domaine du proche infrarouge

Le proche infrarouge permet d'étudier l'évolution des bandes d'absorption de l'eau (vers 1900 nm, 1450 et 1380 nm). L'intensité de la bande de l'eau à 1900 nm, décroît avec le degré de dessèchement, mais différemment selon les sols. En effet, pour Ya1-6, on distingue 2 sauts de réflectance, le second étant très net. En dehors de ces sauts, les valeurs de réflectance ne varient pas beaucoup. En revanche, pour Ya8-5 et Ya1-1, les valeurs de réflectance augmentent davantage entre 2 mesures. On remarque malgré tout l'existence d'un saut. Pour Ya1-1, il existe un saut supplémentaire entre 240 et 310 mn. Il est probablement dû au fait que l'eau emmagasinée dans la matière organique est partie. La bande de l'eau à 1380 nm disparaît progressivement avec le départ de l'eau, laissant apparaître de plus en plus distinctement les pics OH de la kaolinite.

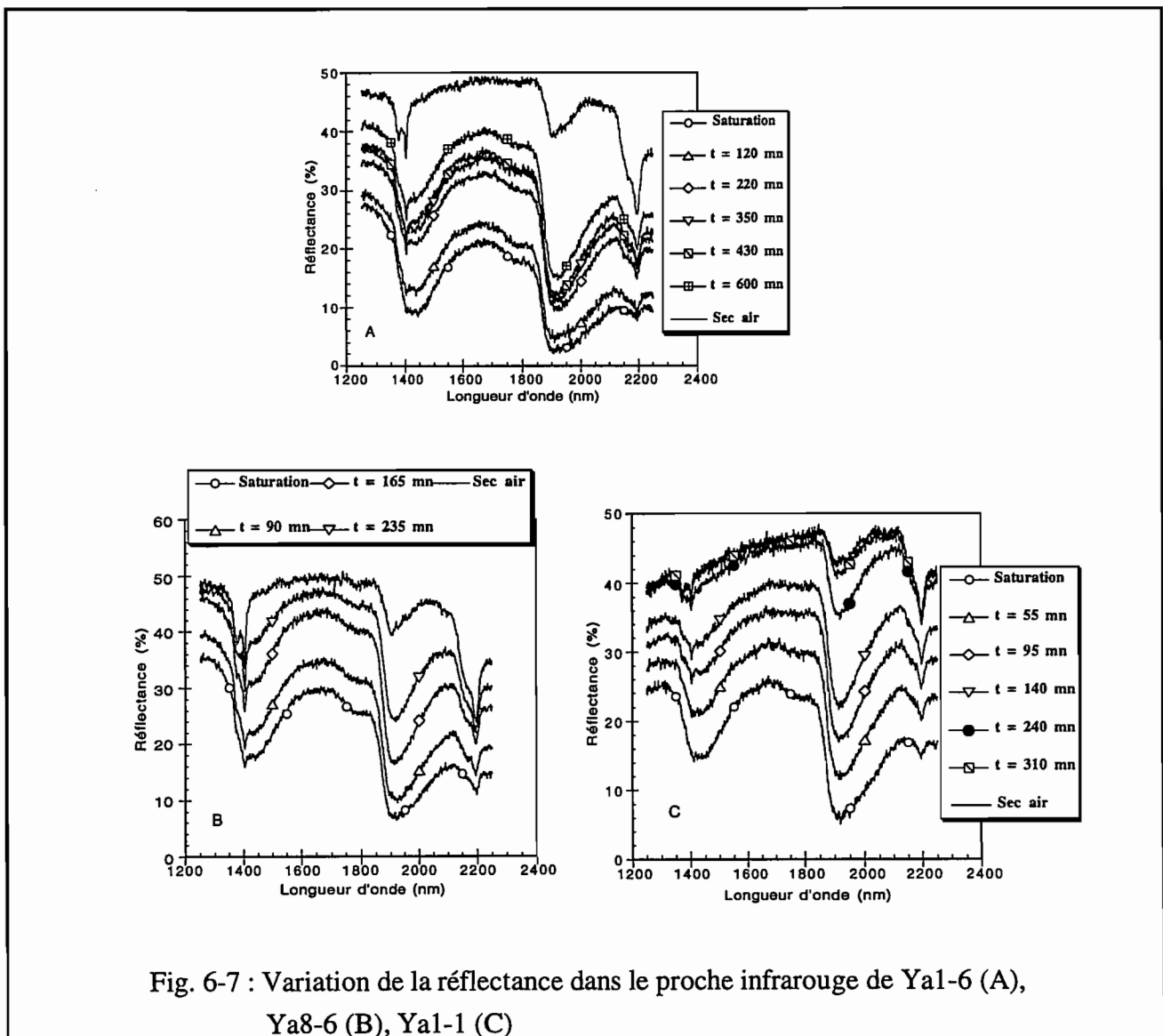


Fig. 6-7 : Variation de la réflectance dans le proche infrarouge de Ya1-6 (A), Ya8-6 (B), Ya1-1 (C)

L'évolution de la réflectance hors domaine d'absorption de l'eau est identique à celle des bandes de l'eau. On note cependant des variantes. Ainsi, pour Ya1-6, les 2 sauts ont à peu près la même intensité; pour Ya8-5, le saut s'effectue à un moment différent du dessèchement, alors que pour Ya1-1, le deuxième saut n'apparaît pas.

II-4- Comparaison entre les 3 types de sol

On a vu que la teneur en kaolinite était à peu près égale pour Ya1-6 et Ya8-6 (19% contre 22%). Selon Colleuille et al. (1994), les différences principales entre ces 2 types de sols se situent au niveau du mode d'assemblage argile-squelette et de l'aptitude au retrait-gonflement. Le passage au sol beige se caractérise par une dislocation des macro-agrégats et de la plupart des micro-agrégats (disparition de la structure microagrégée). Cela a pour conséquence l'augmentation de la macroporosité ainsi que la mise en contact des grains de squelette. Or, la courbe de rétractométrie indique que les sauts de réflectance sont liés à l'entrée d'air dans la microporosité. Comme ces sauts se produisent à teneurs en eau différentes, on en déduit que les agrégats des 2 sols ont des organisations différentes également. La fig. 6-7 rappelle la différence de microstructure entre sol ferrallitique et sol ferrugineux.

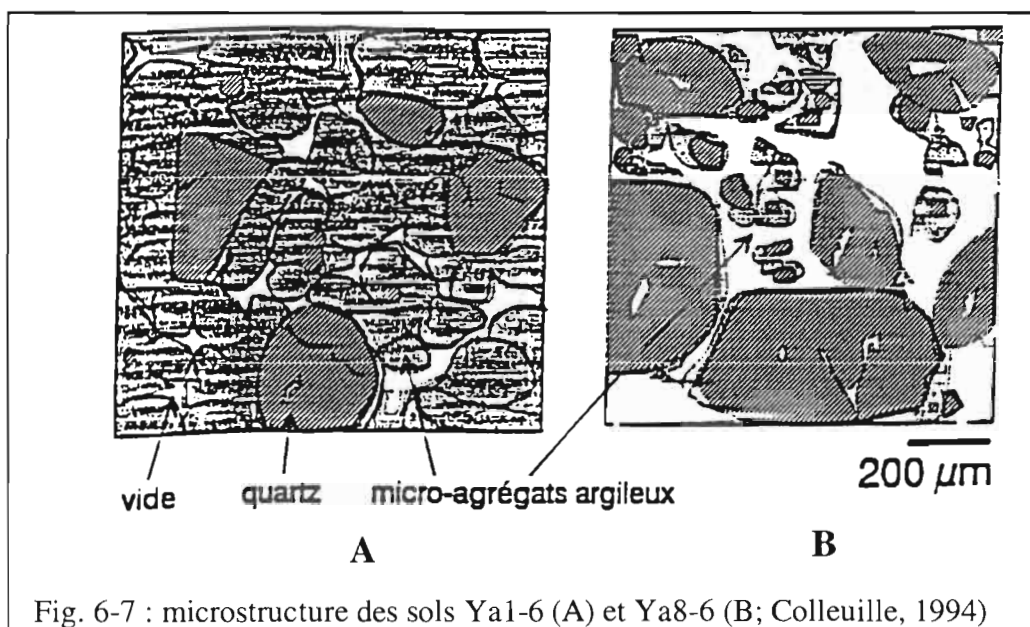


Fig. 6-7 : microstructure des sols Ya1-6 (A) et Ya8-6 (B; Colleuille, 1994)

Le sol ferrallitique est beaucoup plus riche en microagrégats que le sol ferrugineux. Spectralement, cela provoque une entrée d'air dans la microporosité plus tardive. Le sol ferrallitique retient donc davantage l'eau que le sol ferrugineux. Lors de l'étude pédohydrrique du bassin versant de Djiguinoum (voir carte de l'introduction), Montoroi (1994) est arrivée à la même conclusion.

Le sol de surface est appauvri en kaolinite et en oxydes de fer. Les microagrégats sont encore moins nombreux, d'où sa texture sableuse. De fait, il n'existe pas de capacité de stockage. C'est pourquoi, l'évolution des spectres ne traduit pas l'existence d'une microporosité caractérisée.

L'analyse des spectres dans le proche infrarouge permet d'affiner l'interprétation. En effet, pour Ya1-6, on peut supposer que le premier saut est due à l'entrée de l'air dans la macro-porosité et le second à l'entrée de l'air dans la microporosité. Pour Ya1-1, la hausse régulière de la réflectance est due au fait que la porosité n'a pas de distribution bimodale. Ya8-5 a un comportement intermédiaire

On voit donc que la réflectance diffuse peut également fournir des données sur l'organisation d'un sol, ou plus précisément sur l'existence ou non d'une microporosité ainsi que son importance. Pour préciser ces résultats, il nécessaire d'opérer avec les méthodes des hydrodynamiciens comme par exemple l'utilisation des dispositifs pF. En procédant ainsi, on pourra lier précisément valeur de la réflectance et potentiel hydrique du sol étudié.

III- Etude de classes d'agrégats de plusieurs horizons de Yabone

Dans cette partie, on a utilisé des échantillons fournis par Hervé Colleuille. Lors de ses travaux (Colleuille, 1993) a mis au point une méthode de fractionnement en agrégats. Cette méthode permet d'avoir accès aux « vrais » agrégats d'un sol.

III-1-1- Réflectance diffuse

La figure 6-8 montre que la taille influence les valeurs de réflectance à la fois dans le proche infrarouge et le visible. Les agrégats les plus gros ont la réflectance la plus basse. On remarque cependant que ces agrégats diffèrent dans leur composition minéralogique. Par exemple, dans le proche infrarouge, la classe d'agrégats de diamètre > 1600 μm semble contenir moins de kaolinite. Par ailleurs, dans le visible, on remarque des variations dans l'intensité des bandes d'absorption (l'échantillon < 50 μm , notamment, par rapport aux autres).

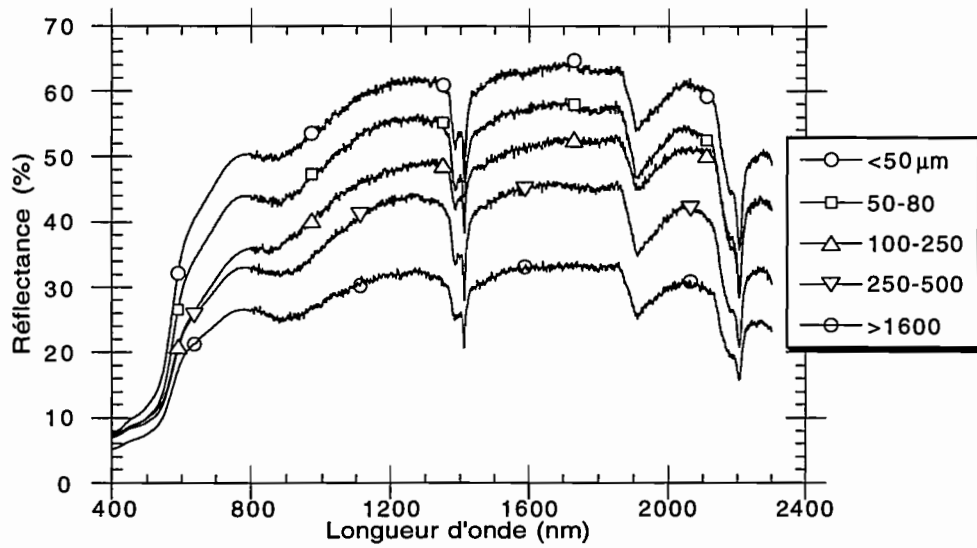


Fig. 6-8 : Spectres de réflectance (proche infrarouge et visible)
d'agrégats de différentes tailles (échantillon Ya1-6)

III-1-2- Dérivée seconde

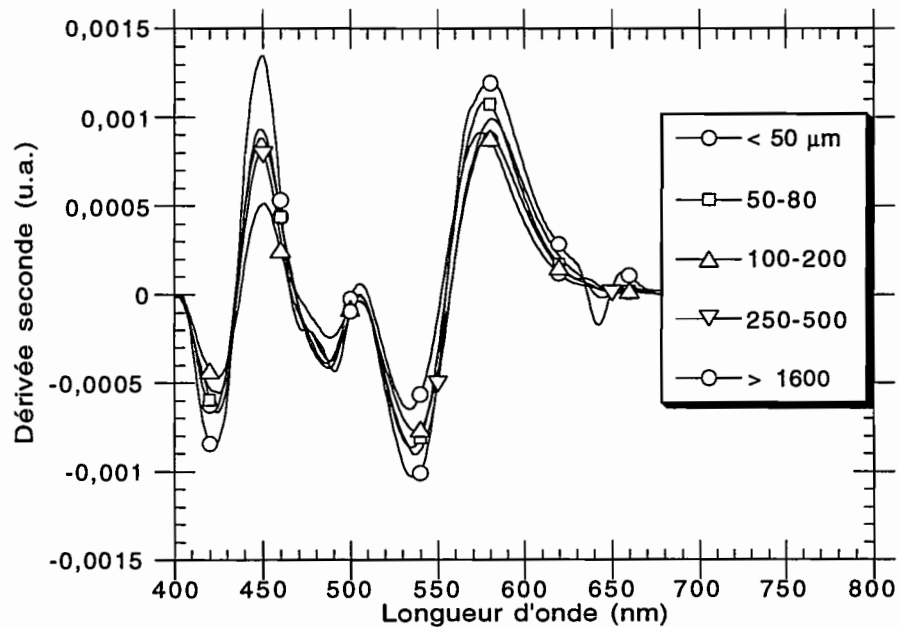


Fig. 6-10 : Courbes de dérivée seconde des différentes classes d'agrégats

L'intensité des bandes d'absorption (fig. 6-10) varie selon la taille des agrégats. Ainsi, A1 et A3 des agrégats de plus de 1,6 mm (E) sont supérieures à celle des autres agrégats, la classe < 50 µm (A) ayant la plus petite intensité A3. Cela peut se comprendre si on considère que les agrégats E résultent de l'assemblage d'agrégats plus petits. Les autres agrégats ont des amplitudes voisines, compte tenu de l'imprécision des mesures. On peut noter cependant que la classe 100-200 (C) µm a un comportement à part. Elle possède en effet la bande A1 de plus faible amplitude. Colleuille (1993) a remarqué que cette classe possédait la fraction la plus importante de sables libres (sables non agrégés). En micromorphologie, il a distingué fréquemment des revêtements de type ferriargilane autour des quartz. D'après la fig. 6-10, ces revêtement doivent être pauvres en goethite.

Pour avoir une idée des proportions goethite/hématite, on a effectué le rapport A1/A1+A3. Les résultats sont les suivants :

* < 50 µm :	0,52
* 50-80 µm :	0,48
* 100-200 µm :	0,40
* 250-500 µm :	0,43
* > 1600 µm :	0,5

Les classes A et B sont celles qui contiennent en teneurs égales de la goethite et de l'hématite, alors que dans C, l'hématite est majoritaire.

IV- CONCLUSION

L'analyse couplée de la courbe de retrait et de l'évolution des valeurs de réflectance d'un sol permet de connaître la distribution de l'eau au cours d'une phase de dessèchement. On a ainsi remarqué que le sol ferrallitique avait un pouvoir de stockage important grâce à une microporosité bien exprimée. Il constitue également un excellent milieu drainant (Montoroi, 1994). En revanche, le sol ferrugineux tropical ne possède pas de microporosité, à proprement parler. Pratiquement toute l'eau de pluie qui arrive à son niveau le traverse. Quand les pluies sont très importante, il ne peut pas stocker l'excédent et sa porosité est engorgée. Dans ce cas, l'écoulement latéral ainsi que le ruissellement (de surface ou hypodermique) est favorisé, alors que la structure du sol ferrallitique permet la prépondérance de l'écoulement vertical. Enfin, l'horizon de surface présente des caractéristiques très différentes de l'horizon plus profond. Cela signifie qu'en surface, le sol peut être sec et en profondeur, les horizons rester humide.

La réflectance diffuse peut donc apporter une contribution importante à la connaissance du bilan hydrique de la toposéquence de Yabone.

Avec les techniques de fragmentation des agrégats de sol, les renseignements sont de deux ordres :

* Etude minéralogique des différents agrégats.

L'analyse des agrégats élémentaires peut contribuer à une meilleure connaissance théorique entre l'assemblage primaire des constituants et la réflectance diffuse.

D'autre part, on peut également détecter les hétérogénéités de composition ou d'assemblage entre différents agrégats élémentaires.

* Etude de la dynamique de la matière organique.

L'analyse spectrale des différentes classes d'agrégats peut permettre là-aussi de mieux comprendre les relations entre les valeurs de réflectance diffuse, les relations matières organiques-constituants minéraux, nature et degré de maturité des matières organiques (voir étude du podol en annexe)

REFERENCES

Bedidi A., Cervelle B., Madeira J., Pouget M., 1992b, Moisture effects on visible spectral characteristics of lateritic soils, *Sol Science* , Vol.153, N° 2, pp. 129-141.

Braudeau E., 1988, Méthode de caractérisation pédo-hydrrique des sols basée sur l'analyse de la courbe de retrait, *Cahier ORSTOM* , sér. Pédol. Vol. XXIV, n°3, pp. 179-189.

Brasset Th., 1991, Influence de l'humidité sur les propriétés spectrales de sols latéritiques (visible et proche infrarouge), *Rapport DEA* , Paris7.

Bruand A., 1985, Contribution à l'étude de la dynamique de l'organisation de matériaux gonflants, *Thèse*, Université de Paris VII, 225 p. + annexes.

Cambier P. et Prost R., 1981, Etude des associations argile-oxyde : organisation des constituants d'un matériau ferrallitique, *Agronomie* , 1 (9), pp. 713-722

Chauvel A., Pedro G. et Tessier D., 1976, Rôle du fer dans l'organisation des matériaux kaoliniques. Etudes expérimentales, *Sciences du Sol* , n° 2, pp. 101-113

Courault D., 1989, Etude de la dégradation des états de surface du sol par télédétection, thèse de doctorat, Paris VI, parue dans *Sols n°17* , pub. INRA.

Colleuille H., 1993, Approches physique et morphologique de la dynamique structurale des sols. Application à l'étude de deux séquences pédologiques tropicales, *ORSTOM* , TDM 116, 312p. + annexes

Colleuille H., Kaloga B., Braudeau E. et Grimaldi M., 1994, Critères de différenciation des sols ferrallitiques et des sols ferrugineux tropicaux, *C. R. Acad. Sci. Paris* , t. 319, série II, pp. 1375-1382

Montoroi J. P., 1994, Dynamique de l'eau et géochimie des sels d'un bassin versant aménagé de Basse-Casamance (Sénégal). Conséquences sur la gestion durable de l'écosystème de mangrove en période de sécheresse, *Thèse*, Nancy I, 349 p.

Riou G., 1990, L'eau et les sols dans les géosystèmes tropicaux, Masson, Collection Géographie, 222 p.

Tessier D., 1984, Etude expérimentale de l'organisation des matériaux argileux, Thèse de Doctorat, Université de Paris VII, pub. INRA.

CONCLUSION GENERALE

I- CONCLUSION

L'étude de la transformation de l'héritage ferrallitique par spectroscopie en réflectance diffuse et par spectrométrie de dérivée seconde n'avait pas encore été abordée jusqu'à présent. Les mécanismes avaient été étudiés sur la toposéquence de Yabone sur le plan structural par Colleuille (1993) et minéralogique par Kaloga (1990). Cette toposéquence présente une organisation classique en Afrique de l'ouest. Son allure est légèrement convexe et on trouve depuis le sommet jusqu'à sa base la succession suivante : sol rouge ferrallitique, sol rouge de transition, sol rouge jaune et sol beige ferrugineux (distinction faites à partir des horizons caractéristiques B2). Les sols ferrallitique et ferrugineux s'opposent par leur structure. En effet, le sol ferrallitique est microstructuré (présence de microagrégats formés d'un assemblage stable kaolinite-fer). Dans le sol ferrugineux, cette microstructuration disparaît. Les résultats de RX indiquent que l'hématite disparaît au niveau du sol rouge jaune (la teneur en goéthite ne varie pas). Puisque ce sol possède encore une structure ferrallitique, ces auteurs ont conclu que la teneur en hématite ne joue aucun rôle dans le passage au sol ferrugineux.

Cependant, l'analyse des oxyhydroxydes de fer est rendue très difficile par la présence en abondance de quartz (> 70 %) et de kaolinite. L'objectif premier de cette étude a donc été de chercher à quantifier les teneurs en goéthite et en hématite sur toute la toposéquence. Pour cela, on a procédé en 2 temps. Tout d'abord, à l'aide d'une calibration avec la spectroscopie Mössbauer, on a établi que **le rapport des amplitudes de dérivée seconde $A1/A1+A3$ (proportion relative de la bande de la goéthite par rapport à la bande de l'hématite) correspond au rapport goéthite/goéthite+hématite**. Cette relation a été obtenue sur des échantillons différents (latosols brésiliens, sols ferrallitique et ferrugineux de Basse-Casamance, bauxite de Guinée), on peut donc penser qu'elle a une valeur universelle (c'est-à-dire qu'elle est valable pour tous les matériaux contenant de la goéthite et de l'hématite). Ensuite, on a analysé les relations existant entre les valeurs des amplitudes de bandes de dérivée seconde ($A1$, bande de la goéthite et $A3$, bande de l'hématite) et les teneurs en goéthite et en hématite des horizons de la toposéquence de Yabone. Les teneurs en oxyhydroxydes de fer ont été obtenues à partir des analyses chimiques CBD et Tamm et du rapport $Go/Go+He$ des différents échantillons. On n'a pas trouvé de corrélation franche entre l'intensité de la bande de la goéthite et la teneur en goéthite. Il faut rappeler que cette bande (à 420 nm) est influencée notamment par une bande de l'hématite située à 380 nm (UV) et que les valeurs de l'intensité de la bande de la goéthite ne sont donc pas très précises (voir « Calibration »). En revanche, on a établi que l'intensité de la bande de l'hématite (à 535 nm) est proportionnelle à la teneur en hématite, y compris pour les horizons de surface qui contiennent de la matière organique (% C organique < 1). Avec la teneur en hématite et le rapport $Go/Go+He$, on a pu déterminer la teneur en goéthite.

Grâce à la spectrométrie en dérivée seconde, on peut donc accéder aux teneurs en hématite et goethite.

C'est ainsi que l'on a déterminé les teneurs en oxyhydroxydes de fer sur l'ensemble de la toposéquence de Yabone. Les principaux résultats sont :

* A l'échelle d'un profil (variation vertical), on peut distinguer 3 domaines. Le premier correspond aux horizons B2. Les teneurs en oxyhydroxydes de fer y sont maximales. Le deuxième est constitué des horizons contenant de la matière organique dans lesquels les teneurs en oxyhydroxydes de fer, minimales à la surface augmentent ensuite avec la profondeur. Enfin, le troisième groupe rassemblent les horizons profonds dans lesquels les teneurs en hématite et parfois en goethite diminuent plus ou moins fortement.

* A l'échelle de la toposéquence (variations latérales), les teneurs en hématite diminuent du stade rouge ferrallitique typique (Ya1) au stade beige ferrugineux (Ya8), et ce dès le stade rouge aval (Ya3). Ainsi, pour les horizons B2, on a l'évolution suivante : 0,9 / 0,8 / 0,7 / 0,5 / 0,4 / 0,2 / 0,05 %.

Remarque :

Les teneurs en hématite du profil beige ferrugineux sont quasiment identiques depuis la surface jusqu'à 1,50 m de profondeur.

* La teneur en goethite des horizons B2 sont stables jusqu'au stade rouge jaune ($\approx 0,6$ %). Elles chute à 0,3 % dans l'horizon B2g du profil beige ferrugineux.

* Les teneurs en oxyhydroxydes de fer ont été obtenus à partir d'une corrélation avec des données CBD. Au cours de l'étude, on a observé que ces données étaient parfois incohérentes avec les données de terrain. On a alors constaté que le traitement CBD a pu dissoudre des espèces amorphes titano-ferrifères du type pseudo-rutile. Les relations entre les amplitudes des bandes des oxyhydroxydes de fer et leurs teneurs peut donc être améliorées.

Ces variations sont provoqués par la matière organique et le bilan hydrique de la toposéquence. En effet, la matière organique attaque le complexe kaolinite-fer. La kaolinite et les oxyhydroxydes de fer sont alors soumis aux flux de la circulation de l'eau. Montoroi (1994) a établi le bilan hydrique du bassin versant de Djiginoum, situé à proximité de la toposéquence de Yabone (voir carte de l'introduction générale). Il a ainsi mis en évidence les importances relatives des différents écoulements en fonction de leur localisation dans la séquence de transformation sol ferrallitique-sol ferrugineux tropical (drainage vertical, drainage oblique, écoulement hypodermique, ruissellement, ...) Pour la

toposéquence de Yabone, on a un bilan analogue. Pour comprendre les mécanismes d'écoulement des eaux de pluies, il faut se ramener à la structure des sols.

Au cours du chapitre 6, on a établi, par l'étude des variations des valeurs de réflectance au cours d'une phase de dessèchement que la structure ferrallitique permet à la fois un bon drainage et un stockage conséquent des eaux d'infiltration. Dans le profil rouge ferrallitique, le drainage vertical est donc quasi-exclusif. On a remarqué cependant qu'à la base de l'horizon B2, la teneur en hématite diminue et on a attribué cette caractéristique (en accord avec Kaloga, 1990) à un ralentissement du drainage. A cette profondeur ($\approx 5-6$ m), on peut supposer que la macroporosité devient moins importante (phénomène de compaction). Dans ces conditions, les fluides transitent moins rapidement et le milieu devient moins oxydant.

La structure ferrugineuse tropicale ne présente pas de microporosité affirmée. De ce fait, les eaux d'infiltration ne peuvent pas être stockées et un engorgement peut se produire en cas de fortes précipitations. Dans ces conditions, on comprend que le drainage vertical soit minoritaire par rapport au drainage oblique ou aux écoulements de surface (ruissellement) et hypodermiques. Cet engorgement peut favoriser la constitution d'une nappe temporaire (liaison avec la nappe alluviale ?) et donc l'évolution vers un milieu réducteur défavorable à la goéthite et surtout à l'hématite.

Enfin, les horizons de surface présentent une texture sableuse. Il existe donc une discontinuité de structure entre les horizons de surface et B2. De ce fait, en cas de fortes pluies, l'infiltration se fait difficilement et les écoulements hypodermiques ainsi que les ruissellements peuvent ne plus être négligeables. Leur intensité est atténuée si le couvert végétal est abondant (forêt par exemple). Sinon, le transport solide (érosion des sols) devient important.

En ce qui concerne la transformation de la structure ferrallitique en structure ferrugineuse tropicale, l'étude de l'horizon B2g de la toposéquence d'Emaye montre que les teneurs en oxyhydroxydes de fer peuvent être faibles et la structure rester ferrallitique ($\% \text{He} \approx 0,06$ et $\text{Go} \approx 0,5 \%$). La fraction du fer impliquée dans les liaisons avec la kaolinite est donc très faible. La nature de cette phase reste à déterminer.

Cette étude en laboratoire a pour objectif également de servir d'appui aux données de terrain et satellitaire. On a montré que l'on peut étudier les horizons de surface de Yabone, malgré la présence de matière organique. On a pu ainsi suivre les variations des teneurs en oxyhydroxydes de fer. De plus, les corrélations entre ces teneurs et les paramètres de couleurs, utilisés en télédétection sont excellentes. Ces résultats ont été confirmés sur des images spatiales de la Basse-Casamance (Kaloga, inédit). Dans cette région, on peut donc envisager la cartographie des couvertures pédologiques par télédétection.

II- PERSPECTIVES

Au regard des résultats obtenus au cours de cette étude, on peut définir les axes de recherches suivants :

*** Amélioration de la détermination des paramètres de dérivée seconde.**

Cela passe par une meilleure maîtrise des paramètres d'obtention de la dérivée seconde, et notamment du lissage.

*** Généralisation des résultats obtenus sur Yabone.**

Une plus large calibration du rapport $A1/A1+A3$ permettra de confirmer ou de limiter son caractère universel. De plus, il est souhaitable de travailler sur d'autres sites afin de dégager d'autres types éventuels de corrélations entre les teneurs en oxyhydroxydes de fer et les amplitudes de leurs bandes de dérivée seconde.

*** Relation matière organique-constituants minéraux.**

On a vu que les relations entre la matière organique et les autres constituants du sol influent sur les spectres de réflectance diffuse. Il serait donc intéressant d'approfondir cette étude car elle est susceptible d'apporter de nouvelles connaissances au domaine de la dynamique de la matière organique.

*** Relation structure-réflectance diffuse.**

Un couplage rigoureux entre la spectroscopie en réflectance diffuse et les méthodes d'hydrophysiques (rétractométrie, utilisation de cellule pF, ...) peut aboutir à une meilleure précision des résultats acquis.

De plus l'étude des différentes classes granulométriques et notamment des agrégats élémentaires peut permettre une meilleure compréhension de la relation existant entre la réflectance diffuse et la structure. En effet, Bédidi et al. (1993), après l'utilisation du modèle simplifié d'Hapke, ont conclu qu'il existait dans les sols une maille élémentaire spectroscopique qui pouvait correspondre aux agrégats élémentaires. Il s'agit donc d'une voie intéressante à explorer.

* Enfin, il est nécessaire de valider ces résultats acquis en laboratoire sur le terrain, ainsi que de les adapter dans la mesure du possible aux données spatiales.

ANNEXES

ANNEXE 1

**TECHNIQUES DE DISSOLUTION
SELECTIVE**

Le fer et l'aluminium présents dans les sols existent sous de nombreuses formes : oxydes et hydroxydes ou en substitution dans les réseaux. Les oxydes de fer, par exemple peuvent de même être plus ou moins bien cristallisés, voire amorphes (ce terme regroupant également les gels et les colloïdes). En plus des renseignements sur la nature des espèces ferrifères, il peut être intéressant de faire la distinction entre ces différentes phases. C'est là qu'interviennent les techniques de dissolution sélective. Les 2 principales sont les suivantes :

* Citrate-Bicarbonate-Dithionite (Mehra et Jackson, 1960) : cette méthode donne la teneur en oxyhydroxydes de fer (appelé également « fer libre »). Pour être plus précis, les oxydes mal ou bien cristallisés sont dissous, mais aussi le fer lié à la matière organique.

* Oxalate (Tamm, 1922; modifiée par Schwertmann, 1964) : elle est utilisée pour déterminer la fraction amorphe ou mal cristallisée.

Lors de l'étude des différents profils de la toposéquence de Yabone, on a remarqué que les teneurs en oxyhydroxydes de fer déterminés par CBD sont parfois supérieures à celles obtenues spectroscopiquement. On a alors supposé que le CBD dissout une plus ou moins grande quantité de minéraux ferro-titanifères comme le pseudo-rutile. Cette interprétation est plausible car différents auteurs, cités par Borggaard (1988) ont montré que le traitement CBD dissout en partie des silicates ferrifères comme la nontronite (smectite ferrifère).

Cela signifie que l'on peut augmenter la précision du calcul des teneurs en hématite par dérivée seconde en contrôlant rigoureusement la sélectivité du traitement CBD

REFERENCES

Borgaard O. K., 1988, Phase identification by selective dissolution techniques, *in* « Iron in Soils and Clay Minerals », Stucki J. W., Goodman B. A. and Schwertmann U. Ed, NATO ASI Series, Vol. 217, pp. 83-98

Mehra O.P. and Jackson M.L., 1960, Iron oxide removal from soils and clays by a dithionite-citrate system buffered with sodium bicarbonate, *Seventh National Conference on Clays and Clay Minerals* , pp.317-327.

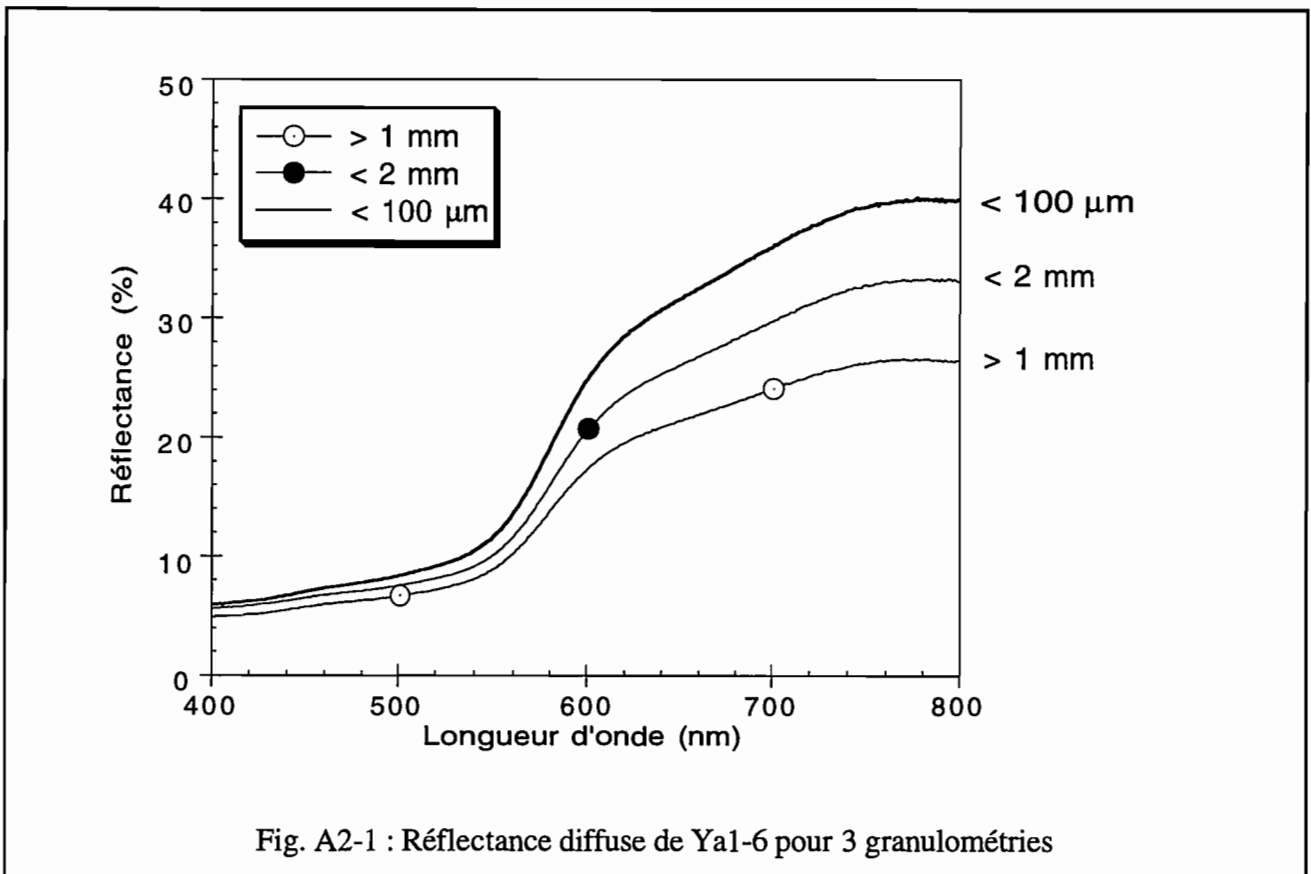
Schwertmann U., 1964, Differenzierung der Eisenoxide des Bodens durch Extraktion mit Ammoniumoxalat-Lösung, *Z. Pflanzenernähr. Düng. Bodenk.*, 105, pp. 194-202

Tamm O., 1922, Eine Methode zur Bestimmung der anorganischen Komponenten des Gelkomplexes in Boden, *Medd. Statens Skogsförsökanstalt* , 19, pp. 385-404

ANNEXE 2

CHOIX DE LA GRANULOMETRIE DES ECHANTILLONS

Dans le chapitre 3A, on a signalé que la granulométrie influence la réflectance diffuse. Les travaux de Hunt et *al* (voir par exemple la série d'articles parus à partir de 1970 dans *Modern Geology*) ont montré, entre autres résultats que pour un même minéral, plus la taille des grains augmente, plus les valeurs de réflectance sont élevées et que moins les bandes d'absorption sont exprimées. Ces différentes études ont été effectuées sur des échantillons broyés. L'objectif du mémoire est d'analyser des échantillons non broyés afin de se rapprocher le plus possible des conditions naturelles. L'idéal serait d'utiliser des mottes non perturbées. Malheureusement, le nombre de mottes disponibles est réduit, ce qui oblige à se rabattre sur la terre fine. Et on se retrouve avec le problème du choix de la granulométrie. La figure A2-1 montre les spectres de réflectance diffuse de l'horizon B2 Ya1-6, pour 3 granulotries différentes.



On constate que la fraction inférieure à 100 µm possède des valeurs de réflectance plus élevées que celles de la fraction supérieures à 1 mm. La terre fine est située entre les 2. Par ailleurs, les écarts de réflectance sont plus forts dans la zone de transparence des oxyhydroxydes de fer (650-800 nm). Ces écarts sont dus non seulement à l'effet de la granulométrie, mais également à des hétérogénéité dans la composition des 2 classes d'agrégats (voir chapitre 6). On a donc une difficulté supplémentaire par rapport aux échantillons broyés. On serait donc tenté de choisir l'ensemble de la terre fine pour l'étude spectroscopique. Or, les préparations d'échantillon avec la terre fine sont difficiles à reproduire

fidèlement, notamment au niveau de la surface. Il faut donc avoir des échantillons dont la granulométrie est connue et dont la taille est telle que la surface soit homogène (afin de réduire au maximum l'effet de diffusion). **La fraction < 100 µm** constitue le meilleur compromis entre ces différentes exigences. Elle **a donc été choisie** pour l'étude spectroscopique de la dégradation de l'héritage ferrallitique en Basse-Casamance.

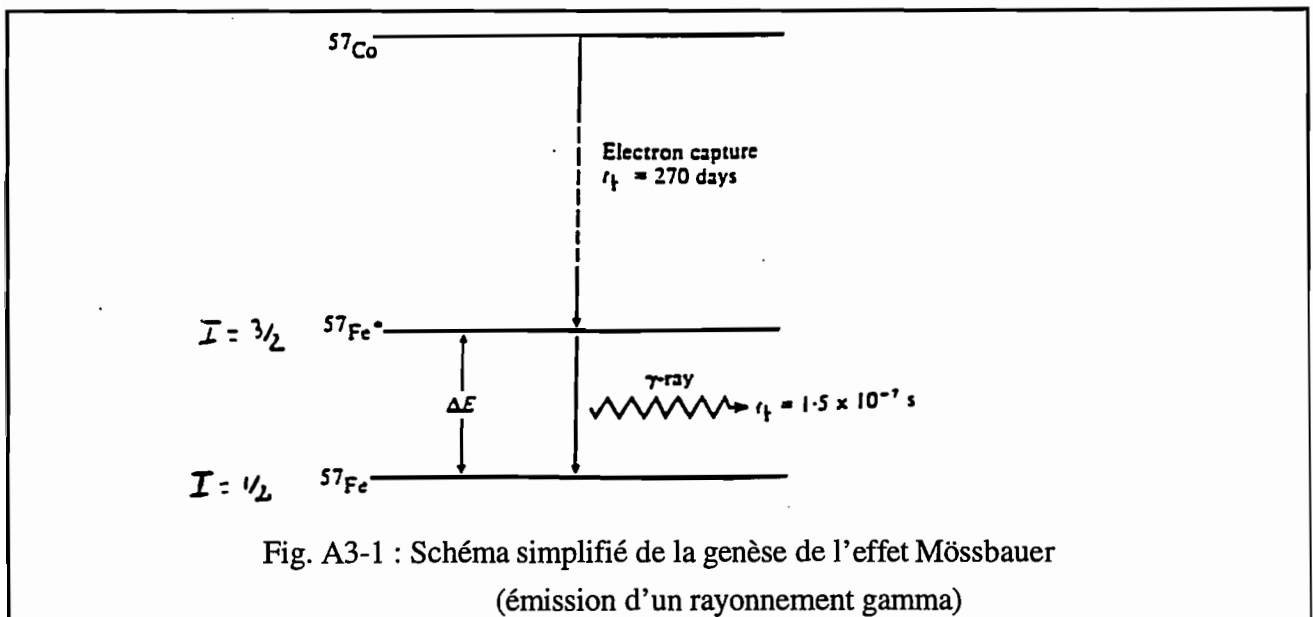
ANNEXE 3

SPECTROSCOPIE MÖSSBAUER

I- PRINCIPE

La spectroscopie Mössbauer est basée sur l'émission et l'absorption résonnante d'un noyau de rayonnement γ au cours de transitions nucléaires d'un état excité vers l'état fondamental (Régnard, 1986).

Dans le cas des oxydes de fer, l'élément « sonde » est le ^{57}Fe (abondance naturelle: $\approx 2\%$). La capture d'un électron par le ^{57}Co produit du ^{57}Fe dans un état excité (fig. A3-1). La désexcitation s'accompagne de l'émission de 3 rayonnements γ . Le rayonnement utilisé en Spectroscopie Mössbauer du ^{57}Fe a une énergie $\Delta E = 14\text{keV}$ et résulte de la désexcitation du (^{57}Fe ; $I=3/2$) vers l'état fondamental (^{57}Fe ; $I=1/2$). La durée de vie de l'état excité étant très longue $t_{1/2} = 1.5 \cdot 10^{-7}\text{ s}$, la largeur de raie naturelle est extrêmement fine, $\Gamma = 4.6 \cdot 10^{-9}\text{ eV}$. Lorsque les atomes sources (ici ^{57}Co dans une matrice de Rhodium) et les atomes cibles (^{57}Fe de l'échantillon) sont dans une matrice solide, l'énergie de recul est négligeable devant la largeur de raie et l'absorption par les atomes cibles est possible (Janot, 1972). Cependant l'environnement électronique des atomes cibles et des atomes sources étant généralement différents, les ΔE sont différents. Il est donc nécessaire de moduler l'énergie émise pour provoquer l'absorption à une énergie légèrement différente dans la cible. Cette modulation est réalisée par effet Doppler, en faisant osciller la source radioactive par rapport à l'échantillon, avec une accélération constante. L'énergie émise est alors: $\Delta E' = \Delta E(1 + V/C)$ avec V la vitesse de la source et C la vitesse de la lumière. Dans la plupart des cas, la vitesse est voisine de 10 mm/s . Ainsi, en bout de course, la vitesse de la source est nulle alors qu'au milieu du mouvement, elle sera maximale, $\pm 10\text{ mm/s}$, selon que la source se rapproche ou s'éloigne de l'échantillon. Le spectre obtenu correspond au pourcentage de rayonnement transmis en fonction de la vitesse de déplacement de la source.



II- UTILISATION

La spectroscopie ^{57}Fe -Mössbauer est sensible :

- au degré d'oxydation,
- à l'électronégativité des ligands,
- au nombre de coordination,
- à la symétrie du site,
- à l'état magnétique,

et de plus est **quantitative**.

La sensibilité de la spectroscopie Mössbauer aux propriétés magnétiques (apparition d'un sextuplet à 6 raies par effet Zeeman nucléaire) permet de discriminer les oxydes de fer par leurs propriétés magnétiques intrinsèques, en particulier le champ magnétique au noyau (proportionnel à l'écart entre les deux raies hyperfines les plus externes du sextuplet magnétique). Ceci permet de reconnaître et quantifier plusieurs oxydes de fer dans un mélange même lorsque ceux-ci sont finement divisés ou mal cristallisés (Murad, 1988).

En ce qui concerne l'étude de la toposéquence de Yabone, l'intérêt de la spectroscopie Mössbauer réside dans le fait qu'elle permet d'accéder au rapport goethite/hématite. L'obtention d'une minéralogie quantitative précise a nécessité de travailler à basse température pour minimiser les différences de fraction sans recul entre les minéraux dosés (≤ 80 K, Morin, 1994). Les spectres Mössbauer de l'échantillon YA1-6 enregistrés à 300K, 80K et 4K, au Laboratoire de Spectroscopie Mössbauer de Paris VI (aujourd'hui à Versailles), sont présentés en figure A3-2. La mesure des variations en température, des champs hyperfins au noyau et des formes de raies de l'hématite et de la goethite permettent, en outre, d'accéder aux taux de substitution en Al dans ces deux minéraux (voir plus loin).

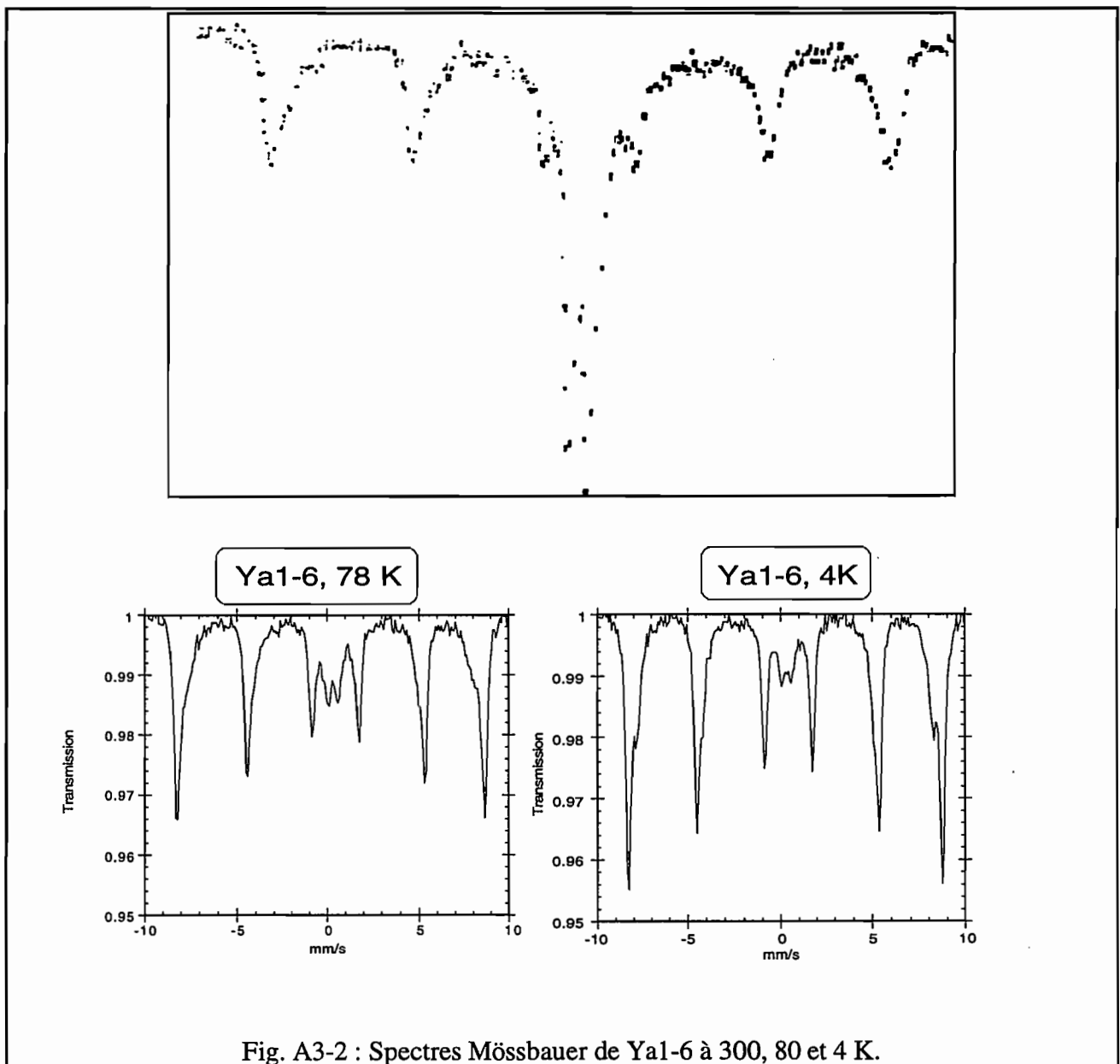


Fig. A3-2 : Spectres Mössbauer de Ya1-6 à 300, 80 et 4 K.

La simulation des spectres a été réalisée grâce au programme GOH (Dominique Bonnin, Ecole Supérieure de Physique-Chimie Industrielle). Les paramètres utilisés par le programme pour simuler les spectres expérimentaux sont au nombre de 6. Ce sont : l'isomer shift (mm/s), l'écart quadrupolaire (mm/s), le champ hyperfin (Tesla), l'intensité et la largeur des raies ainsi qu'un paramètre de distribution de champ (Tableau TA3-1).

La décomposition du spectre expérimental en deux sextuplets et un doublet permet d'estimer les proportions relatives de ces composantes.

Les isomer-shifts (0,35 mm/s à 300K) et les écarts quadrupolaires (0,5-0,7 mm/s pour le doublet et environ -0,2 mm/s pour les sextuplets) observés correspondent à du Fe^{3+} octaédrique et n'ont pas été reportés ici car ils sont inutiles pour cette étude. Le champ hyperfin est le paramètre le plus intéressant puisque sa valeur permet d'identifier les phases absorbantes (à 80K: 50T pour le sextuplet

de goethite et 54T pour le sextuplet d'hématite). Le doublet résiduel à 80K et 4,2K, dont la proportion relative ne varie pas entre ces deux températures, correspond très probablement aux ions Fe³⁺ substitués dans le réseau de la kaolinite (Bonnin et al., 1982).

		Champ (T)	Intensité	Largeur (mm/s)	Surface (%)
78 K	S He	54,07	0,023	0,34	58,8
	S Go	50,04	0,007	0,392	21,2
	D Go	-	0,011	0,504	10,4
	D	-	0,001	0,4	9,5
4 K	S He	54,51	0,044	0,31	55,5
	S Go	51,2	0,018	0,48	35,4
	D	-	0,009	0,5	9

Tab. TA3-1 : Quelques paramètres Mössbauer des spectres de Ya1-6

S = sextuplet; D = doublet

Dans l'échantillon Ya1-6 (qui contient 1,65 % de fer total), on a donc 55 % d'hématite, 35 % de goethite et 9% de Fe³⁺ dilué. On reviendra plus loin sur ce fer structural.

Les valeurs du champ hyperfin de la goethite et de l'hématite renseigne également sur l'éventualité d'une substitution en Al. En effet, une substitution s'accompagne de la diminution de la valeur du champ hyperfin. Cependant la diminution de la taille des domaines cohérents influe également dans le même sens. Des corrélations linéaires multiples ont ainsi été proposées pour les spectres acquis à température ambiante ou à plus basse température (ces équations sont reprises par Murad, 1988).

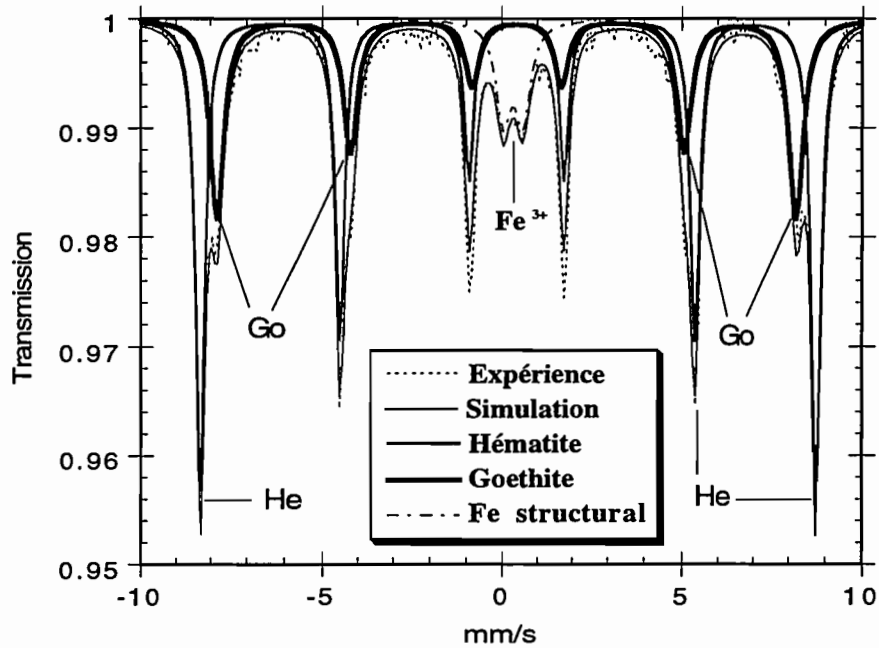


Fig. A3-3 : Simulation du spectre expérimental de Ya1-6 à 4 K

En ce qui concerne la goéthite et l'hématite de l'échantillon Ya1-6, on s'aperçoit que leurs valeurs de champ hyperfin correspondent à la limite supérieure déterminée par de nombreux auteurs (Tab. TA3-2). On peut donc affirmer que ni la goéthite, ni l'hématite de l'échantillon Ya1-6 ne sont substituées en aluminium. La question de la substitution sera évoquée elle aussi plus en avant.

	300 K	80 K	4,2 K
Goéthite	38,2	50	50,6
Hématite	51,8	54,2	54,2

Tab. TA3-2 : Valeurs du champ hyperfin (T) de la goéthite et l'hématite pures en gros cristaux ($>1000\text{\AA}$) à différentes températures (Murad, 1988)

Conclusion

Il est donc possible de déterminer le pourcentage relatif des phases absorbantes. Cependant, la spectroscopie Mössbauer souffre d'un inconvénient majeur : l'isotope radioactif du fer utilisé (^{57}Fe) a une abondance naturelle de 2,24 %; Le temps d'acquisition des données peut donc être long, une journée par exemple. Si l'échantillon contient peu de fer, comme c'est le cas pour les sols de la toposéquence de Yabone, la durée de la mesure est encore plus longue. Si on diminue celle-ci, on diminue la précision et il est alors recommandé de coupler la spectroscopie Mössbauer avec la

Diffraction des Rayons X. Or, on a dit à plusieurs reprises que la DRX perdait de son efficacité pour les faibles teneurs en oxydes de fer, surtout s'ils étaient mal cristallisés.

On voit donc toute l'importance que peut prendre la Spectroscopie en Réflectance Diffuse. La SRD détecte en effet des teneurs inférieures au pourcent et la mesure est rapide (une dizaine de minutes). Il est donc essentiel de tenter d'améliorer l'interprétation des spectres de réflectance diffuse.

Remarque

On n'a présenté ici qu'une fraction des applications de l'effet Mössbauer. Le lecteur intéressé à la fois par un supplément théorique, une utilisation plus poussée de cette spectroscopie pourra consulter avec profit Murad (1988) ou plus récemment Morin (1994). Parmi les travaux liés aux sciences du sol, on peut citer ceux de Bigham *et al.* (1978), Morris *et al.* (1990) sur des sols hawaïens, Saint Pierre *et al.* (1992) sur des kaolins de sol d'Australie, Soldatova *et al.* (1993) sur des matériaux d'altération de la steppe du Kazakhstan, ou Singer *et al.* (1995) sur des sols à maghémite.

REFERENCES

Bonnin D., Muller S. et Calas G., 1982, Le fer dans les Kaolins. Etude par spectrométries RPE, Mössbauer, Exafs, *Bull. Minéral.*, 105, pp. 467-475

Bigham J. M., Golden D. C., Bowen L. H., Buol S. W. and Weed S. B., 1978, Iron oxide mineralogy of well-drained ultisols and oxisols : I. Characterization of iron oxides in soil clys by Mössbauer spectroscopy, X-ray diffractometry and selected chemical techniques, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, Vol. 42, pp. 816-825.

Janot C., 1972, L'effet Mössbauer et ses applications à la physique du solide et à la métallurgie physique, *Masson*.

Morin G., 1994, Cristalochimie du fer dans les bauxites. Application à l'étude du gisement de Bidi-Koum (Guinée), *Thèse*, Paris VII, 231 p.

Morris R.V., Gooding J.L., Lauer Jr. H.V. and Singer R.B., 1990, Origins of marslike spectral and magnetic properties of a Hawaiian palagonitic soil, *Journal of Geophysical Research*, Vol. 95, n° B9, pp. 14,427-14,434.

Murad E., 1988, Properties and behavior of iron oxides as determined by Mössbauer spectroscopy, in « *Iron in Soils and Clay Minerals* », Stucki J. W., Goodman B. A. and Schwertmann U. Ed, NATO ASI Series, Series C, Vol. 217, pp. 309-350

Régnard J. R., 1986, L'effet Mössbauer, in « *Méthodes Spectroscopiques* », Ed. Calas G., SFMC, pp. 23-71

Saint-Pierre T. G., Singh B., Webb J. and Gilkes B., 1992, Mössbauer spectra of soil kaolins from south-western Australia, *Clays and clay Minerals*, Vol. 40, N° 3, 341-346

Singer M. J., Bowen L. H., Verosub K. L., Fine P. and TenPas J., 1995, Mössbauer spectroscopic evidence for citrate-bicarbonate-dithionite extraction of maghemite from soils, *Clays and Clay Minerals*, Vol. 43, n° 1, pp. 1-7

Soldatova Y. F., Ivanov A. V., Romanyuk A. V. and Soloviev A. A., 1993, Forms of iron compounds in dry steppe soils on ancient weathering crusts, *Eurasian Soil Science*, 25, 1, pp. 54-67.

ANNEXE 4

ANALYSES CHIMIQUES DES HORIZONS B2

Les 2 tableaux ci-dessous indiquent les résultats des analyses chimiques réalisées pour la plupart des horizons de référence (B2):

%	Pertes au feu (1000° C)	Résidu total	SiO2 silicates	Al2O3	Fe2O3	TiO2
1-6	3,15	78,5	8,85	7,6	1,65	0,51
3-6	3,65	73,65	10,8	9,4	2,0	0,64
4-7	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
5-7	3,5	75,5	10,4	8,75	1,6	0,61
6-6	3,8	74,0	10,75	9,25	1,45	0,7
7-6	3,65	74,05	11,05	9,25	1,25	0,65
8-6	3,55	75,8	10,4	8,4	1,25	0,64
9-7	1,75	87,05	5,5	4,25	0,57	0,36

Tab. TA4-1 : Analyses chimiques totales des horizons de références (sauf Ya4-7)

	TAMM			CBD		
	SiO2	Al2O3	Fe2O3	SiO2	Al2O3	Fe2O3
1-6	0,287	0,103	0,045	0,071	0,350	1,324
3-6	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
4-7	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
5-7	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
6-6	0,262	0,262	0,063	0,064	0,301	1,125
7-6	0,113	0,326	0,05	0,281	0,375	0,85
8-6	0,099	0,235	0,065	0,126	0,364	0,745

Tab.TA4-2 : Analyses CBD et TAMM des horizons rouge (1-6), rouge pâle (6-6) rouge jaune (7-6) et beige (8-6)

Ces données permettent d'obtenir les teneurs en kaolinite, quartz et oxydes de fer, à partir des relations suivantes :

* % kaolinite = $258 \times (\% \text{Al}_2\text{O}_3)_t / 102$

* % oxydes bien cristallisés = % Fe(CBD) - % Fe(TAMM)

* % quartz \approx % résidu total

On rappelle ici que ces horizons dérivent d'un grès et qu'il n'est donc pas surprenant d'avoir des teneurs très élevées en quartz (75 % en moyenne) et des teneurs faibles en oxydes de fer (1,5 % maximum).

	%kaolinite	%quartz	% oxydes
1-6	19,22	78,15	1,28
3-6	23,78	73,65	
4-7	n.d.	n.d.	n.d.
5-7	22,13	75,5	n.d.
6-6	23,4	74,0	1,062
7-6	23,4	74,05	0,8
8-6	21,25	75,8	0,68

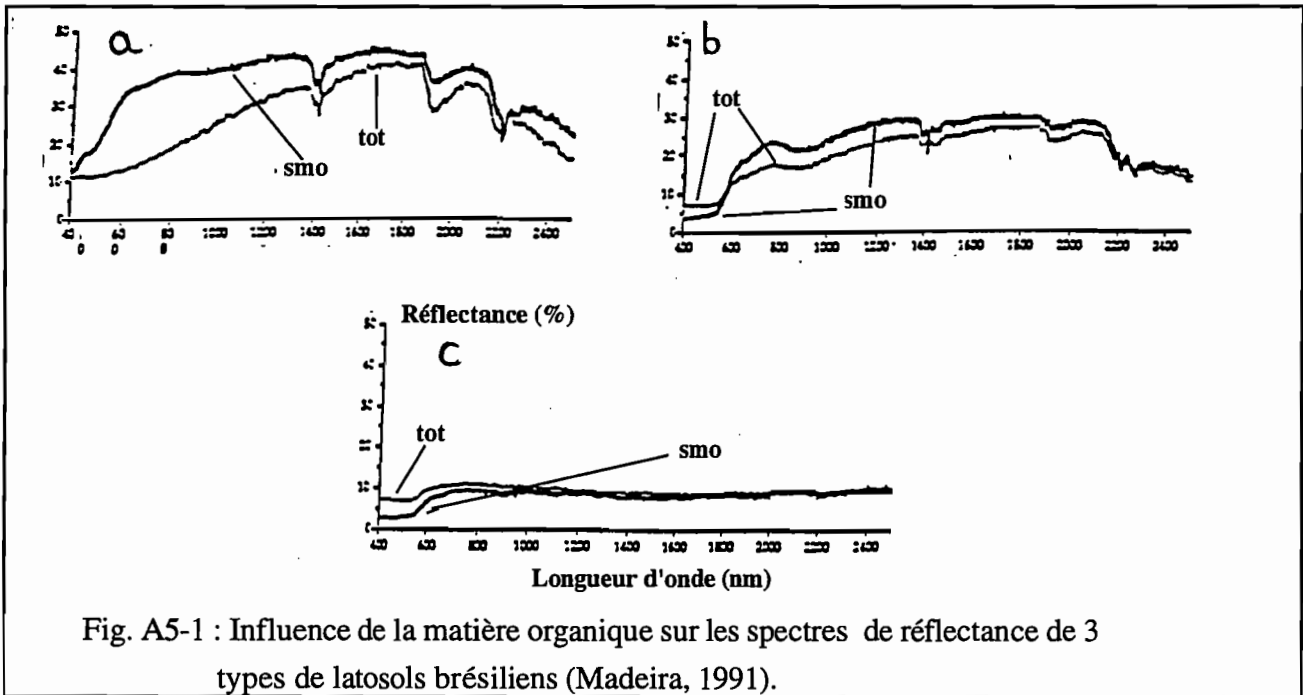
Tab. T-A3-3 : Composition minéralogique des horizons B2

ANNEXE 5

**REFLECTANCE DIFFUSE -
MATIERE ORGANIQUE**

I- Influence de la M.O. sur les spectres de réflectance des sols.

Des études antérieures ont montré que la matière organique influençait le signal spectroscopique des sols (Madeira, 1991). La figure A5-1 compare les spectres de sols bruts (tot) avec ceux des même sols sans matière organique (smo, traitement à l'eau oxygénée).



La matière organique n'a pas un comportement spectral identique dans tous les sols (pour les 3 sols, la teneur en carbone organique est de l'ordre de 2%). Dans le sol a, la goéthite est l'unique oxyde de fer, alors que dans le sol b, la teneur en hématite est supérieure à celle de la goéthite. Le sol c contient 22 % d'oxydes de fer (essentiellement de l'hématite) et de plus est riche en minéraux opaques (ilménite et magnétite).

Les bandes d'absorption du fer peuvent être masquées (sol a) ou atténuées (sols b et c). Pour le sol c, on constate en plus que les valeurs de réflectance du sol brut (avec matière organique) sont toujours supérieures à celles du sol sans matière organique. Madeira attribue l'aspect "plat" du spectre de ce sol à la présence des minéraux opaques. Ce comportement différent peut être dû aux proportions relatives matière organique-oxyde de fer différentes d'un sol à un autre; par ailleurs, il existe peut-être des variations dans l'organisation de ces sols.

Delineau (1994) et Madeira (1991) insiste sur le fait la couleur d'un sol dépend de la nature de la matière organique (acide fulvique, acide humique, humine, ...), de son degré de maturation et de sa distribution. Ces différences entraînent des propriétés physico-chimiques variées et expliquent que la

matière organique peut se trouver sous forme isolée ou associée aux autres constituants. L'étude des relations entre réflectance et matière organique implique donc qu'une analyse préalable soit effectuée pour caractériser ce constituant important mais souvent considéré sous l'angle d'un élément perturbateur. C'est pourquoi, on détruit systématiquement la matière organique avant toute analyse de réflectance. Actuellement, il semble donc qu'il n'existe pas de données précises montrant l'influence de diverses catégories de matière organique sur les spectres de réflectance d'un ou plusieurs constituants de sols.

II- Influence de la matière organique sur la réponse spectrale de la kaolinite

I-1 Présentation des échantillons

Les kaolins viennent d'un gisement situé en Charentes. Les kaolinites des Charentes sont des kaolinites sédimentaires qui ont été étudiées récemment par Delineau (1994).

Parmi celles-ci, on a choisi les échantillons BCH3, LAP1, PDP1 et PDP3 (fraction inférieure à 300 μm). Ces kaolinites sont accompagnées de quartz (BCH3- 7,6 %), d'illite (LAP1-1,2 % -, BCH3- 8,2 %) et de gibbsite (LAP1 -1,6 % -, PDP1- 21,5 % - et PDP3- 1 %). L'échantillon BCH3 possède la plus forte teneur en Fe_2O_3 (1,35 %).

L'analyse sur roche totale fournit également le taux de CO_2 des kaolins (le CO_2 résulte de la décomposition de la matière organique). Sa valeur permet d'établir une comparaison entre les échantillons. Ainsi, par ordre croissant de la teneur en CO_2 , on a :

BCH3 (0,18%) < PDP3 (0,63) < LAP1 (3,4) < PDP1 (46%).

La matière organique peut être extrêmement fine, indistinctes de la matrice argileuse. Delineau (1994), parle alors de fraction « colloïdale »; celle-ci forme une pellicule d'englobement autour des kaolinites. Elle peut également être sous forme d'éléments figurés de taille infra-millimétrique à centimétrique. L'auteur estime que seule la fraction colloïdale influe sur la couleur.

I-2 : Etude des spectres de réflectance

On a mesuré tout d'abord la réflectance sur les échantillons bruts, puis après un traitement à l'eau oxygénée (fig. A5-2).

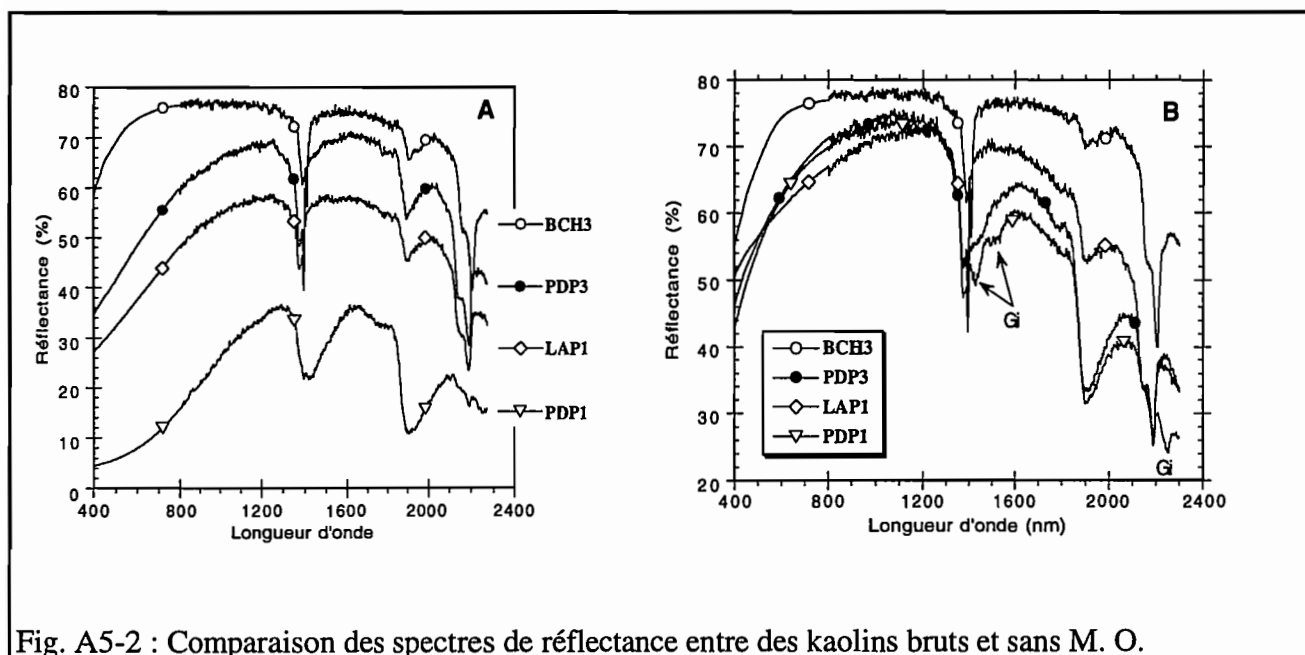


Fig. A5-2 : Comparaison des spectres de réflectance entre des kaolins bruts et sans M. O.

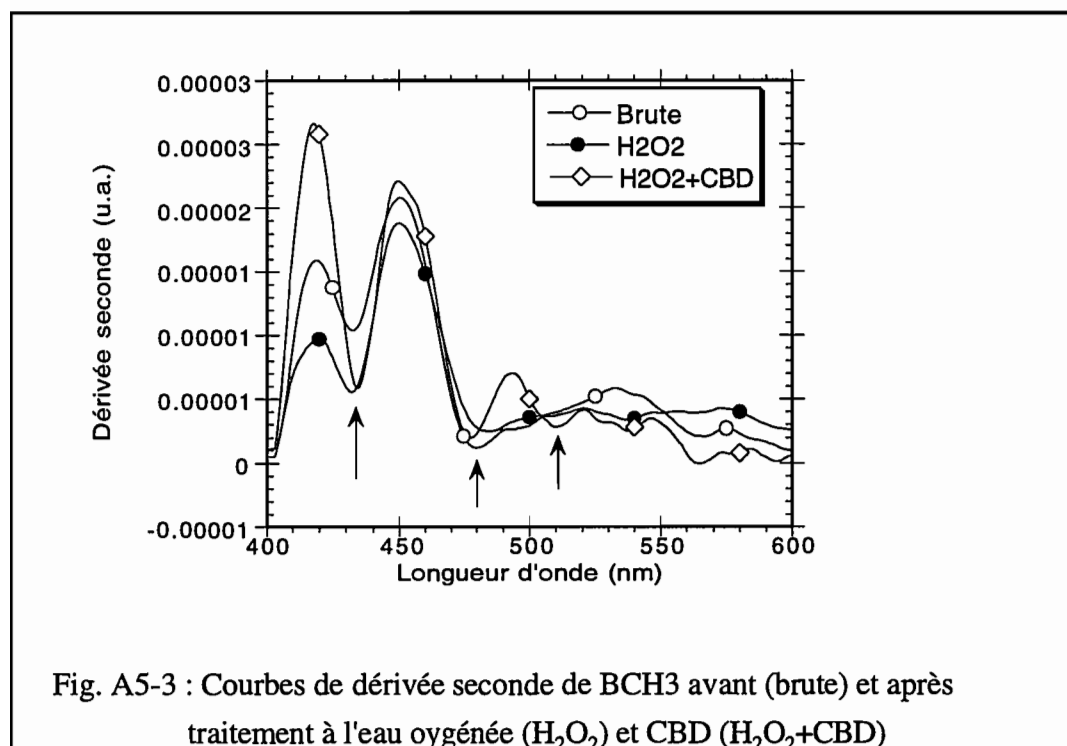
Pour les échantillons bruts (Fig. A5-2A), les valeurs de réflectance diminuent avec l'augmentation de la teneur en carbone organique. Pour BCH3, PDP3 et LAP1, la présence de M. O. n'affecte pas les bandes d'absorption situées dans l'infrarouge. On reconnaît (voir chap. 3) les bandes de la kaolinite vers 2200 et 1410 nm, ainsi que la bande de l'eau libre vers 1900 nm. En revanche, pour PDP1 (%CO₂=46), la bande de l'eau à 1900 nm augmente en largeur et en intensité, 2 nouvelles bandes de l'eau apparaissent, vers 1800 nm et surtout 1450 nm. Cette dernière masque presque complètement les pics de la kaolinite. Dans le visible, l'allure des spectre est modifiée par l'augmentation de la teneur en M. O. On remarque en effet que de concave (en regardant vers l'axe des abscisses) en BCH3, elle devient convexe en PDP1. Comme ce changement s'accompagne d'une diminution des valeurs de réflectance, la luminance baisse. De 72% pour BCH3, sa valeur est de 41, 33 et 15% pour PDP3, LAP1 et PDP1 respectivement.

Lorsque l'on élimine la M.O., on s'aperçoit que BCH3 est plus absorbante dans le bleu. Cette absorption est provoquée par le fer associé à la kaolinite (BCH3 en contient 1,35%). Pour les autres kaolinites, les valeurs sont supérieures à celles avant traitement. Cependant, on observe un comportement « anormal » pour PDP1 et PDP3 dans le proche infrarouge. En effet, si l'élimination de la M.O. fait apparaître les bandes de la gibbsite (Gi) chez PDP1, en revanche la bande de l'eau libre semble plus importante. Cette bande augmente également chez PDP1, avec en plus l'ébauche d'une autre bande de l'eau vers 1450. Il est probable que de l'eau soit restée en quantité appréciable malgré un passage à l'étuve.

Ces résultats montrent que même une petite quantité de matière organique suffit pour modifier le signal spectral d'une kaolinite. De plus, la M.O. peut masquer l'influence des oxydes de fer. On

retrouve donc le même phénomène que pour les sols. Il est donc intéressant d'analyser un kaolin brut, donc avec M.O.

I-3 Etude des courbes de la dérivée seconde



La figure A5-3 représente les courbes de dérivée seconde de l'échantillon BCH3 avant et après traitement à l'eau oxygénée et au CBD. On remarque immédiatement que la courbe de l'échantillon brut présente des bandes d'absorption. La présence de matière organique ne masque donc pas le signal du fer, mais l'atténue. En revanche, pour identifier les phases absorbantes, il convient d'être prudent. En effet, si on considère la bande qui apparaît sur l'échantillon déferrifié, la position du minimum vers 510 nm peut faire penser à de la ferrihydrite. Mais Delineau (1994), sur BCH3 déferrifiée, a montré qu'en calcinant à 500° C l'échantillon, cette bande ne disparaît pas. Elle n'est donc pas provoquée par la ferrihydrite. Selon Delineau, la phase absorbante serait de l'anatase ferrique. L'interprétation de courbes d'échantillons déferrifiés (sol, constituant isolé) nécessite donc certaines précautions.

Ce résultat montre que la dérivation seconde améliore considérablement la sensibilité de la détection des bandes faiblement exprimées et masquées, comme on l'a souligné lors du chapitre 3B. Sa principale limite tient au fait que les formes de fer amorphes, les minéraux ferrotitanifères ont des minima proches de ceux des oxyhydroxydes de fer. Par sa seule utilisation, on ne peut donc pas distinguer une phase d'une autre quand elles sont à des teneurs semblables.

III- Etude d'un profil de podzol

III-1- Introduction

Afin de compléter l'étude sur les kaolinites, on s'est intéressé à un podzol de la forêt de Fontainebleau (un podzol est un sol particulier issu d'une altération chimique conduisant à la destruction des argiles -Pédro, 1987). Les podzols se retrouvent sous tous les climats humides.

Tout d'abord, quelques rappels sur les podzols. Un podzol présente le profil vertical suivant (de haut en bas) :

- * horizon A1 (horizon de surface),
- * horizon E éluvial. Il ne subsiste que le quartz; dans ce cas de figure idéal, les autres composants (matière organique, fer, aluminium, ...) ont été lessivé et entraîné plus en profondeur.
- * horizon d'accumulation Bh. Il présente souvent des digitations. Dans cet horizon, les éléments lessivés se concentrent.
- * roche-mère. A Fontainebleau, il s'agit d'un sable jaune (présence d'oxydes de fer).

Remarque

Pour le podzol étudié, l'horizon E n'est pas typique car sa couleur est gris clair.

Les 2 facteurs importants qui interviennent dans la podzolisation (sous climat humide) sont la roche-mère et la végétation (Berthelin et al., 1990). Si on considère ce processus du côté biologique, on a la situation suivante (simplifiée, d'après Berthelin et al., 1994) : les micro-organismes actifs produisent des composés acides complexants qui dissolvent en grande quantité les silicates et qui favorisent la migration des éléments. Ceux-ci se déposent par voie physico-chimique (surchage minérale) dans l'horizon d'accumulation Bh.

III-2 Description du podzol

La figure A5-4, effectuée d'après des photographies de MEB (JEOL JSM-T20 du laboratoire de Minéralogie-Cristallographie P6-P7), montre la différence d'organisation entre les horizons A1 et Bh. Dans A1, la matière organique est en très grande majorité individualisée par rapport au quartz, alors que dans Bh, elle recouvre quasiment systématiquement les grains de quartz. Leur taille est d'environ 300 μm .

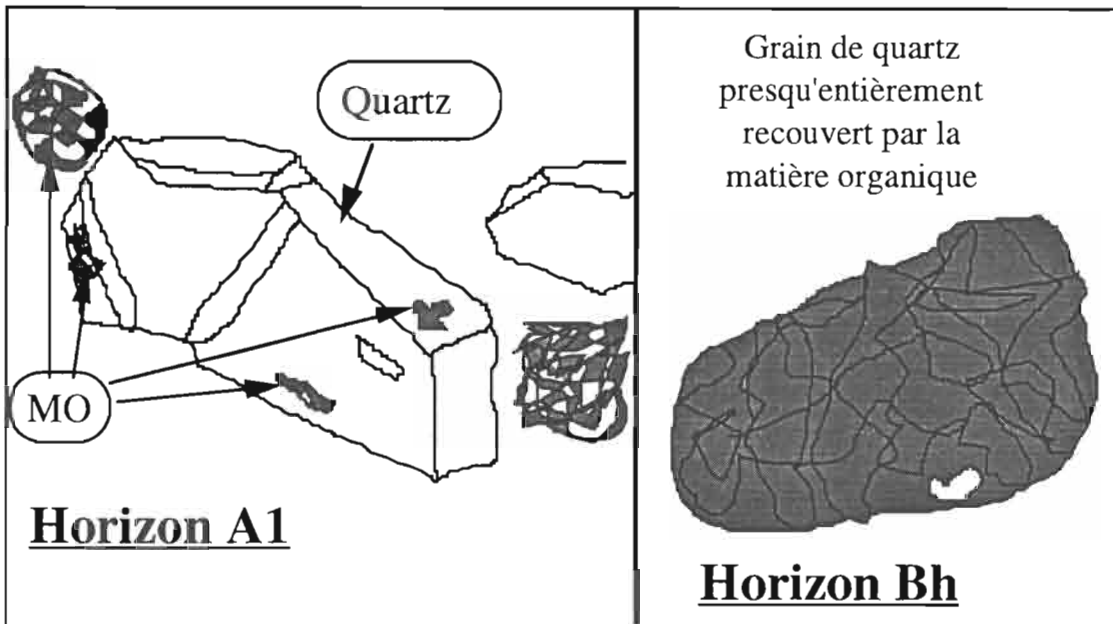


Fig. A5-4 : Organisations des horizons A1 et Bh d'un podzol de Fontainebleau

D'après Robin et al. (1981), les caractéristiques de l'horizon Bh font entrer ce podzol dans la catégorie des podzols à alios (= horizon d'accumulation) humique. On reprend ici quelques données concernant ce podzol.

L'horizon Bh contient essentiellement de la kaolinite, ainsi que des micas, de la chlorite-vermiculite et du quartz, en plus des minéraux amorphes. Le fer se trouve en très grande majorité sous forme d'oxydes amorphes, mais les teneurs sont faibles (1 ‰). Pour l'aluminium, la distribution est plus équilibrée. En effet, il se situe dans les minéraux de taille inférieure à 2 μm (10 ‰), dans les minéraux argileux et sous forme d'oxydes amorphes.

Les horizons A1, E et Bh contiennent donc de la matière organique. L'horizon Bh des podzols à alios humique de la forêt de Fontainebleau peut contenir de 2 à 7,5 % de carbone organique (Robin et al., 1981b). De plus, le fer (quasi exclusivement amorphe) est très largement associé à la matière organique sous forme de complexes vrais mobiles. La matière organique de l'horizon Bh est constituée de composés humiques fortement polymérisés et très stables.

III-3- Spectres des différents horizons du podzol

Sur la figure A5-5, on constate que les spectres de réflectance de ces horizons se distinguent nettement, que ce soit dans le proche infrarouge ou dans le visible. On a placé comme spectre de référence, le spectre de la roche-mère "lavée" à l'eau oxygénée et à l'acide chlorhydrique. On peut donc considérer qu'après ce traitement la roche mère est composée exclusivement de quartz (si l'on excepte

les quelques minéraux lourds). D'après la courbe, les grains de quartz possèdent des inclusions liquides (bandes à environ 1900 et 1400 nm).

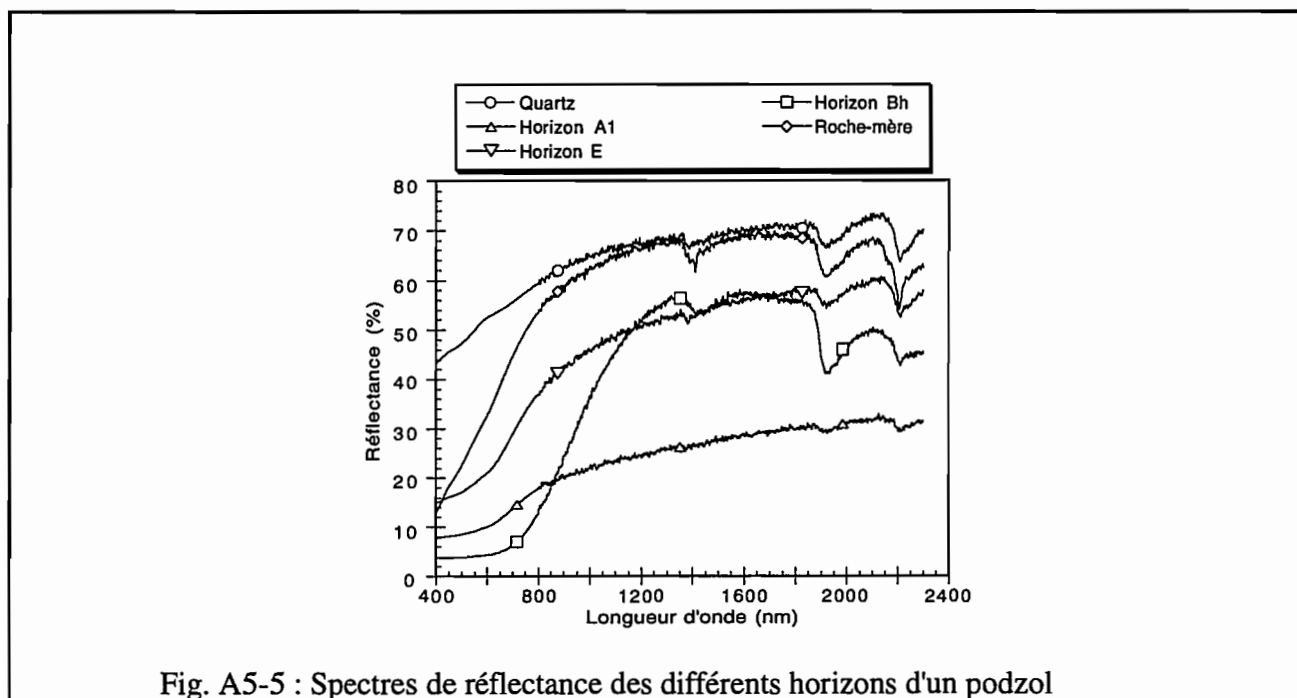


Fig. A5-5 : Spectres de réflectance des différents horizons d'un podzol

Dans le domaine de l'infrarouge, la principale caractéristique est que la matière organique a plutôt tendance à lisser le spectre de l'horizon A1 alors que dans Bh, son influence principale est d'accentuer les bandes d'absorption de l'eau. Ainsi, lorsque la matière organique est en revêtement, sa contribution est une baisse globale de la réflectance du sable, mais sa signature spectrale (bandes d'absorption de l'eau) s'ajoute à celles du quartz : le niveau de réflectance est dominé par le quartz.

A présent, si on réexamine les spectres des kaolinites des Charentes, on peut supposer que la fraction spectralement active de la M.O. est celle qui est en enrobement autour des kaolinites. Le signal de la kaolinite persiste en effet (pics à 2200 et 1400 nm).

Remarque

Sherman et al. (1982) observe un phénomène similaire pour des oxydes de fer en revêtement autour de silicates : dans ce cas, les spectres des oxydes de fer sont dominés par le spectre du matériau substrat. Dans le visible, c'est la situation inverse : les oxydes de fer impriment leur marque sur le spectre du mélange.

En revanche, lorsque quartz et matière organique sont côte-à-côte, le spectre s'aplatit comme si le niveau de réflectance était cette fois-ci dominé par la matière organique. Les valeurs de réflectance sont suffisamment basses pour que les bandes d'absorption précédentes s'atténuent ou disparaissent. On peut ajouter que si on fait abstraction des bandes d'absorption, les spectres du quartz, de A1, et de E

suivent une tendance identique entre 2200 nm environ et 1200 nm (légère décroissance des valeurs de réflectance).

Dans le visible, on assiste à un phénomène inverse : l'influence de la matière organique est davantage marquée dans Bh que dans A1. Alors que pour A1 et E, les bandes d'absorption des phases ferrifères sont encore présentes, sur le spectre de Bh, on ne distingue pas leur contribution. Ce comportement différent dans le visible se traduit au niveau de la luminance : A1 est 2 fois plus lumineux que Bh (8 % contre 4 %), ce qui donne une couleur gris foncé pour A1 et noire pour Bh.

Ainsi, les spectres de réflectance dans le proche infrarouge reflète la différence d'organisation entre 2 horizons d'un même profil. Le visible serait plutôt influencé par les teneurs des phases absorbantes, mais comme l'organisation influe également sur les valeurs de réflectance du visible, on comprend pourquoi les auteurs qui se sont penchés sur la question n'ont pas trouvé de relation entre la luminance et la teneur en matière organique (Bowers et Hanks (1965), par exemple). De plus, cette étude, bien que sommaire montre que la matière organique dissociée des constituants modifie également la couleur des sols.

IV- Conclusion

Les valeurs de réflectance diffuse d'un sol dépendent de la nature des matières organiques, de leurs teneurs ainsi que de leurs relations avec les divers constituants minéraux (quartz, kaolinite ou oxyhydroxydes de fer). **Une étude couplée entre l'analyse fine des caractéristiques de la matière organique et les réponses spectrales d'horizons organiques permettra de mieux comprendre le mécanisme de la dynamique de la matière organique**

REFERENCES

Berthelin J., Munier-Lamy C., Wedrago F. X., Belgy G. et Bonne M., 1990, Mécanismes microbiens d'acidification et d'altération intervenant dans les sols bruns acides et les podzols forestiers. Synthèse et discussion de travaux antérieurs, *Sciences du Sol* , 28, pp. 301-318.

Berthelin J., Leyval C. et Toutain F., 1994, Biologie des sols, rôle des organismes dans l'altération et l'humification, in « Pédologie, II : Constituants et propriétés du sol », Ed. Bonneau M. et Souchier B., 2^e édition, Masson, pp. 143-237

Bowers S.A. and Hanks R.J., 1965, Reflection of radiant energy from soils, *Soil Science* , Vol. 100, n°2.

Delineau Th, 1994, Les argiles kaoliniques du Bassin des Charentes (France) : Analyses typologique, cristallographique, spéciation du fer et applications, *Thèse* , INPL-ENSG, Nancy, 627 p.

Duchauffour P., 1983, Pédologie-1. Pédogénèse et classification, *Masson* , 491 p.

Pédro G, 1987, Podzols et podzolisation : un problème pédologique ancien, mais toujours d'actualité, in « Podzols et podzolisation » éditeurs Righi D. et Chauvel A., AFES - INRA, 231 p.

Robin A. M., Guillet B. et De Coninck F., 1981a, Genèse et évolution des sols podzolisés sur affleurements sableux du Bassin Parisien, I. - Rôle du matériau, *Science du Sol* , N° 4, pp. 315-329.

Robin A. M., Bruckert S. et Dupuis T., 1981b, Genèse et évolution des sols podzolisés sur affleurements sableux du Bassin Parisien, II. - Analyse des complexes organo-minéraux, *Science du Sol* , N° 4, pp.331-345.

Sherman D. M., Burns R. G. and Burns V. M., 1982, Spectral characteristics of the iron oxides with application to the martian bright region mineralogy, *Journal of Geophysical Research*, Vol. 87, N° B12, pp.10,169-10,180.

RESUME

Les sols ferrallitiques et ferrugineux sont largement représentés en Afrique de l'ouest. Les sols ferrallitiques sont caractérisés par un assemblage stable kaolinite-fer. En Basse-Casamance, où les 2 types de sol co-existent, les sols ferrugineux sont issus de la dégradation des sols ferrallitiques. Cette transformation aboutit à la destruction du complexe kaolinite-fer et s'accompagne du jaunissement des sols ferrallitiques (diminution de la teneur en hématite). L'étude de la toposéquence de Yabone (composée de sols rouges ferrallitiques, sols rouges de transition, sols rouge jaune et sol beige ferrugineux) par Spectroscopie en Réflectance Diffuse (SRD) a permis de montrer que l'hématite est encore présente dans le sol ferrugineux alors que d'après la DRX, elle disparaît dès le stade rouge jaune. Grâce à une calibration par spectroscopie Mössbauer et à une évaluation de la précision des mesures, on a pu montrer que la SRD permet d'accéder au rapport goethite/goethite + hématite. De plus, pour la toposéquence de Yabone, on peut déterminer les teneurs en goethite et hématite, y compris pour les horizons contenant de la matière organique. La SRD permet donc la quantification des teneurs en oxyhydroxydes de fer (teneurs < 0,1 %). Les résultats obtenus sont cohérents avec les observations de terrains. Des résultats préliminaires portant sur les relations entre réflectance diffuse-matière organique/humidité montrent que la SRD peut également être utilisée pour l'étude de la dynamique de la matière organique et du bilan hydrique d'un bassin versant.

Les données présentées dans ce mémoire peuvent de même servir de base aux études radiométriques de terrain ou spatiales.

Mots-clefs : Spectroscopie en Réflectance Diffuse, Dérivée seconde, Couleur des sols, Sol ferrallitique, Sol ferrugineux, Rapport goethite/goethite+hématite, Humidité, Structure du sol, Matière organique, Basse-Casamance, Sénégal, Afrique de l'ouest