

REPUBLIQUE TUNISIENNE

MINISTERE DE L'AGRICULTURE

Direction des Ressources en Eau et en Sol

DIVISION DES SOLS

OFFICE DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
ET TECHNIQUE OUTRE - MER

MISSION TUNISIE

"EFFETS DE LA DYNAMIQUE DE L'EAU DANS LES SOLS A EXCES D'EAU"

APPLICATION AUX SOLS FORESTIERS DU NORD DE LA TUNISIE
(CONVENTION ORSTOM - DRES - B₂)

Note n° 2 : Etude d'une méthodologie de mesure en continu sur
Monolithe de sol du potentiel d'oxydo-réduction, du pH
et de dosage du Fer ferreux.

Par J. Y. LOYER, Pédologue ORSTOM et J. SUSINI, Chimiste ORSTOM
collaboration technique de B. BELHASSEN,
laboratoire de la Division des Sols (Février 1976)

ES - 96

REPUBLIQUE TUNISIENNE

MINISTERE DE L'AGRICULTURE

DIRECTION DES RESSOURCES EN EAU
ET EN SOLS
DIVISION DES SOLS

OFFICE DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE ET TECHNIQUE
OUTRE-MER

MISSION TUNISIE

"EFFETS DE LA DYNAMIQUE DE L'EAU

DANS LES SOLS A EXCES D'EAU"

- Application aux sols forestiers du Nord de la Tunisie -
(Convention ORSTOM - DRES - B₂)

Note N° 2 : Etude d'une méthodologie de mesure en continu
sur monolithe de sol du potentiel d'oxydo-réduction,
et du pH et de dosage du Fer ferreux.

J.Y. LOYER, Pédologue ORSTOM

et

J. SUSINI, Chimiste ORSTOM

collaboration technique Bejaoui BELHASSEN
laboratoire de la division des sols

(Février 1976)

Faisant suite au programme de mesures effectuées en 74-75 sur les sols hydromorphes à pseudogley du Nord de la Tunisie (convention B2), nous avons installé, comme nous l'avions envisagé, un modèle de laboratoire destiné à recueillir des données pratiques pour la mise en place ultérieure d'un système de mesures en continu, sur le terrain, des paramètres suivants : pH, Eh. Parallèlement, nous avons d'une part testé sur le modèle différentes méthodes d'extraction et de dosage du fer ferreux et d'autre part suivi par des prélèvements réguliers son évolution dans le temps. Le modèle est constitué par un monolithe de sol fractionné en trois parties correspondant aux trois principaux horizons d'un sol à pseudogley, qui ont été mis dans des bacs en armodur transparent et recouverts d'eau distillée.

I. - LE SOL

Nous avons opéré sur un sol hydromorphe à pseudogley et gley de profondeur différencié sur un matériau complexe constitué de colluvions argilo-gréseuses acides issues du flysch oligocène reposant sur des argiles acides du même étage et plus ou moins colluvionnées. Ce type de sol est très représenté dans la région des Mogods (Tunisie Septentrionale). Il s'agit du terme ultime de la chronoséquence de dégradation suivante qui est consécutive à la surexploitation de la forêt et son remplacement par un maquis :

Sol Brun acide

Sol Brun hydromorphe

Sol Hydromorphe à pseudogley

Sol Hydromorphe à gley de profondeur.

Les caractéristiques de ces sols sont très liées à leur situation morphologique de bas de pente : lessivage peu ou pas marqué et hydromorphie accentuée par manifestation de gley de profondeur.

En haut de versant par contre, à proximité des barres gréseuses, le caractère lessivé s'accroît et la séquence de dégradation est la suivante :

Brun lessivé obliquement

Lessivé

Lessivé hydromorphe

Hydromorphe à pseudogley

Les trois monolithes prélevés correspondent aux horizons suivants du profil
BVN - G : sol Hydromorphe à pseudogley et gley de profondeur sur colluvions argilo-gréseuses

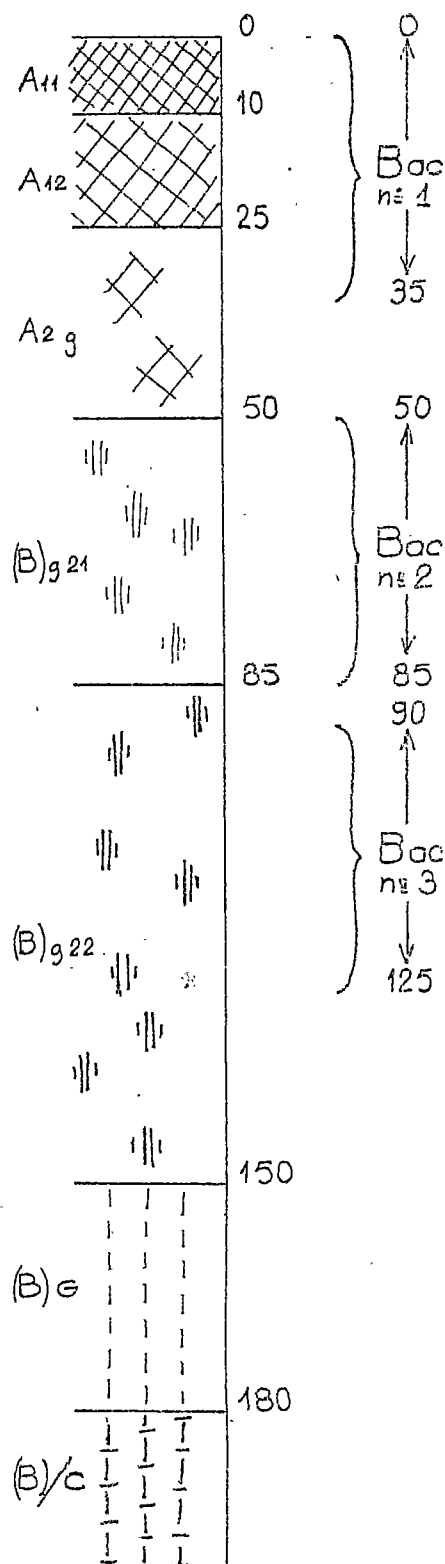
Bac N° 1 : Horizons de surface A_{11} , A_{12} , à mull, moyennement humifères ; sains, texture équilibrée et horizon $A_2 g$ dans lequel circule obliquement sur le versant la nappe pluviale perchée très temporaire ; il est faiblement appauvri, mais surtout taché par le pseudogley dès 25 cm - texture équilibrée.

Bac N° 2 : Horizon $(B)g_{21}$, hydromorphe, taché ocre et rouge, structure polyédrique fine, poreux, argilo caillouteux, non enrichi en argile, la discontinuité texturale étant due au matériau originel (colluvions superposées) ; il constitue le plancher de la nappe perchée.

Bac N° 3 : Horizon $(B)g_{22}$, très hydromorphe, taché rouge et gris, très argileux, compact, rarement caillouteux ; quelques blocs, structure plus large, verticale en profondeur, très peu poreux.

170 - 220 : Horizon $(B)G$, gris, gleyifié, très argileux, finement verticale, porosité très faible.

< 220 : Horizon $(B)/C$, olive et gris, de passage à l'argile géologique.



Les principales caractéristiques analytiques du sol sont reportées dans le tableau p. 3.

II. - DISPOSITIF EXPERIMENTAL

II.1. - Les bacs

Ils sont en armodur transparent, de 20 x 20 cm sur 40 cm de hauteur ; sur une des faces sont percés 4 trous de diamètre 4 cm, à 10 cm les uns des autres dans le sens de la hauteur, numérotés 1 - 2 - 3 - 4 de haut en bas et destinés à la mise en place des capteurs et aux prélèvements à différents niveaux. Ces bacs sont munis à la base d'un orifice de vidange. Il y a trois bacs correspondant aux trois principaux horizons de sol. (fig. 1)

II.2. - Les capteurs

Ils sont en position horizontale.

a) L'électrode de référence

Nous avons choisi une électrode Calomel/KCl saturé, de f.é.m. + 245 mV (à 20°) par rapport à l'électrode d'hydrogène. Cette électrode est commune aux mesures de pH et Eh. Elle est en contact avec le sol par un tube de verre muni à son extrémité d'une fine mèche d'amiante par laquelle s'effectue le contact électrolytique ; ce tube est raccordé à un réservoir de KCl saturé, maintenu en charge et dans lequel baigne l'électrode de référence.

Il est important que le tube souple assurant les raccords liquides ait au minimum 10 mm de diamètre, cela afin d'éviter une interruption électrique par formation de bulles d'air. Le poreux laisse diffuser un peu de solution de KCl (quelques cm³ par semaine).

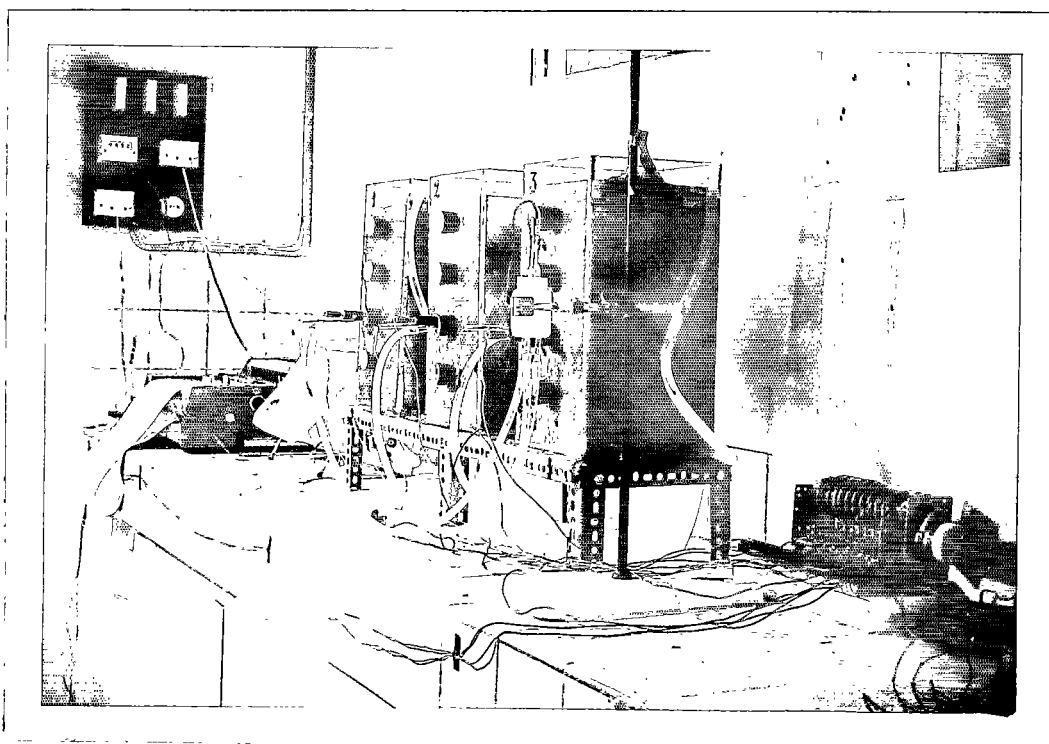


fig. 1 : Vue générale du dispositif

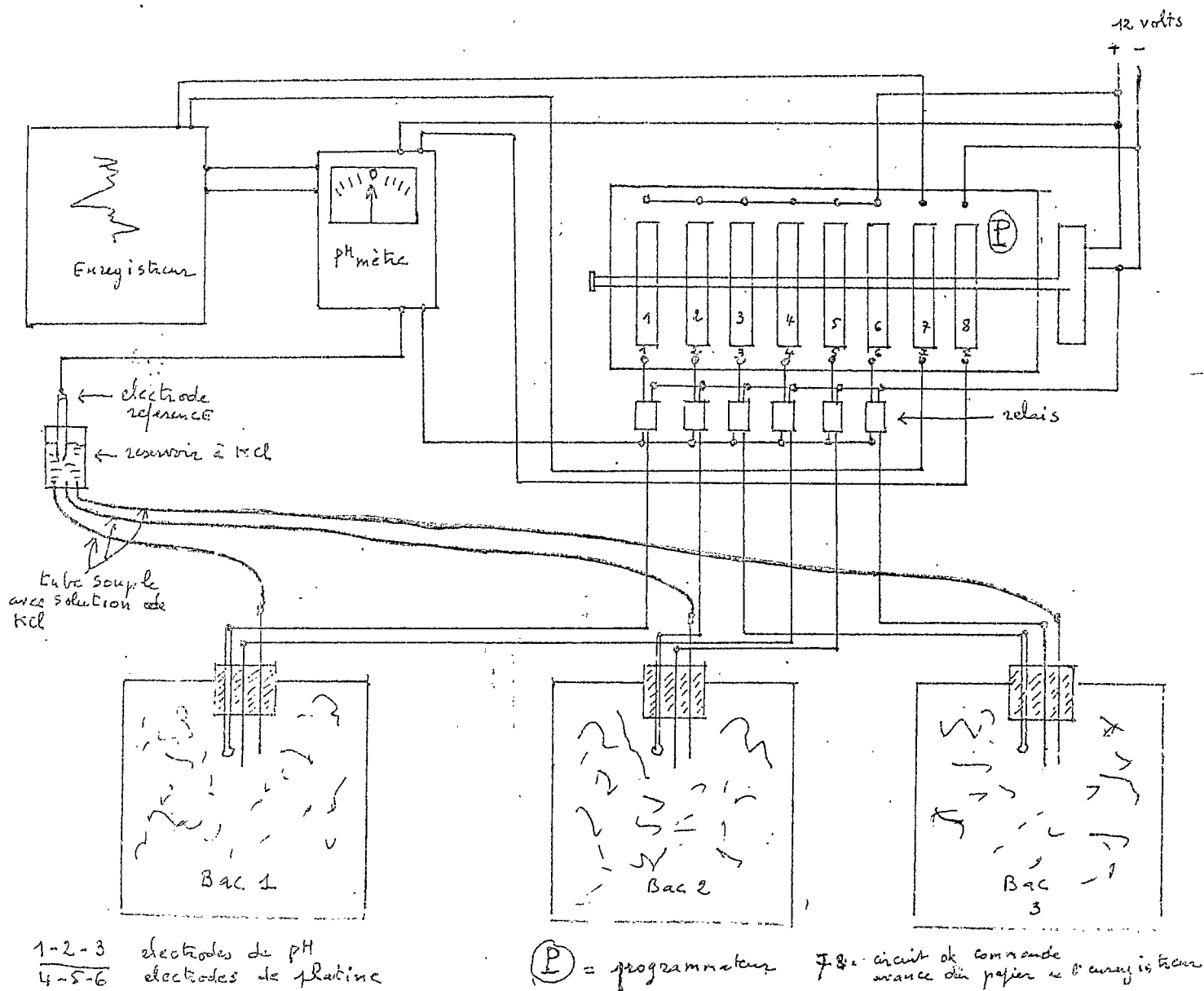


fig. 2 : Schéma du dispositif expérimental

1) L'électrode de mesure du pH

Dans un premier temps, nous avons utilisé une électrode d'antimoine qui donne d'excellents résultats en mesures sur le terrain {10}, cette électrode peut être reliée à un potentiomètre sans amplification ce qui simplifie les montages ; mais après avoir été mise en place dans la terre du monolithe en excès d'eau, nous nous sommes aperçus qu'après 5 à 6 jours les mesures devenaient erronées, un dépôt se formant sur l'électrode.

Nous sommes revenus à l'électrode de verre, type haute solidité, étant obligés d'envisager une amplification haute impédance ; après cinq mois de service, ce type d'électrode se comporte bien.

{ } Référence bibliographique

c) L'électrode de mesure du potentiel redox

Elle consiste en un fil de platine de 1 mm de diamètre, longueur 20 mm, parfaitement poli avec de la terre d'infusoires ; le fil est fixé par soudure à l'extrémité d'un tube de verre, l'étanchéité de la jonction avec le verre est parfaite avec une couche d'araldite. A l'intérieur du tube la liaison électrique est faite par l'intermédiaire de mercure.

La vérification de la réponse de l'électrode a été faite en mesurant le Eh dans une solution étalon de ferri/ferrocyanure de potassium (tampon de Michaelis + 428 mV^(*)).

II.3. - Le système d'enregistrement

Du fait de l'utilisation d'une électrode de verre dont la résistance intérieure est supérieure ou égale à 100 M Ω , on est obligé d'avoir recours à un amplificateur/adaptateur d'impédance ; dans notre cas nous utilisons un pH/mètre type portatif, avec zéro central et mesurant - 700/+700 mV, avec une sortie pour enregistreur de 10 K Ω .

Les pH et les Eh sont lus en mV. Ce type de montage est très satisfaisant sur le plan des mesures qui se font pratiquement sans débit électrique au niveau des électrodes (pas de polarisation pour l'électrode Eh).

Ce même montage permet ultérieurement d'envisager l'utilisation d'électrodes ioniques spécifiques (Na⁺, SO₄⁻⁻, Ca⁺⁺).

- Les 3 postes d'électrodes installés sont "interrogés" 3 minutes toutes les heures. Cette interruption est faite par un programmeur CROUZET, type 221-1.

- Les mesures sont inscrites sur un enregistreur à zéro central \pm 500 mV, défilement du papier 1mm/minute. Pour économiser le papier, l'enregistreur ne se met en service qu'au moment des mesures.

Le repérage est aisé, l'interrogation se faisant toujours dans le même ordre : pH 1, pH 2, pH 3, puis Eh 1, Eh 2, Eh 3.

- D'autre part, un contact est prévu pour relier régulièrement le pH-mètre à une valeur de f.é.m., ce qui permet de vérifier la valeur du zéro de l'appareil.

L'ensemble du matériel fonctionne en autonomie, sur batterie de 12 volts.

Les contacts de liaison entre les électrodes et l'amplificateur sont faits par l'intermédiaire de relais à très bon isolement et très bons contacts. Ces relais sont commandés successivement par le programmeur (fig.2).

(*) Les mesures de f.é.m. sont toutes exprimées par rapport à l'électrode d'hydrogène.

III. - LES MESURES

Dans le but de contrôler la valeur des mesures enregistrées et le comportement des capteurs, nous avons périodiquement vidé les bacs et fait les déterminations suivantes pendant 5 mois :

- Prélèvement du liquide : en surface, en profondeur, et aux différents trous, pour dosage du fer ferreux
- Ouverture des trous 1 - 2 - 4 (le trou 3 étant occupé par le groupe des électrodes) et mesure du pH et Eh avec un appareil indépendant du système d'enregistrement ; également prélèvement de petits échantillons de sol pour dosage du fer ferreux total et, du fer ferreux extractible à l'acétate d'ammonium 0,25 N à pH 3.6 (méthodes décrites en annexes).

IV. - LES RESULTATS

Ils sont consignés par bac dans les tableaux figurant p. 8, 9 et 10. Nous les avons résumés dans le tableau des moyennes ci-dessous qui fait mieux apparaître le sens de la variation, des différentes données :

Bac	Eh mV/H ₂	pH	Fe ⁺⁺ en ppm dans le sol		Fe ⁺⁺ en γ/l dans le liquide
			Acétate	Banerjee	
1	+160 → + 80	6,4 → 6,5/5,8	5 → 110	650 → 18000	2800 → 4650
2	+450 → +390	5,5 → 3,6	8 → 50	9050 → 12450	1090 → 950
3	+500 → +440	4,5 → 3,9	6 → 95	4250 → 8550 10000	1400 → 1400

fig. 3 : Tableau résumé des résultats

IV.1. - Mesures de pH

a) Comportement des électrodes

Les électrodes d'antimoine se sont très vite détériorées ; après huit jours d'immersion à demeure dans le sol, les mesures étaient erronées ; nous les avons remplacées par des électrodes de verre qui après cinq mois donnent des résultats corrects.

A l'arrêt de l'expérimentation l'électrode en place a été contrôlée dans un tampon de pH ; les indications sont correctes, avec cependant une légère inertie de la réponse, ce qui n'est pas gênant les phénomènes à enregistrer sont lents.

b) Remarque sur les résultats

Les différences observées au départ de l'expérience entre les trois bacs sont caractéristiques de ce type de sol en place dont le pH diminue nettement de la surface à la profondeur (cf résultats analytiques p.3).

BAC N° 1

Temps →		0-27.7.75	20.8.75	22.8.75	1.9.75	9.9.75	22.9.75	4.10.75	27.10.75	19.11.75	18/12.75	20.1.76	
pH M: Mesuré E: Enregistré	1			6,4 (M)				6,8 - 7 (M)	7,6 (M)	6,6 (M)	6,7 (M)	6,5 (M)	5,3 (M)
	2	6,5 (M)		5,9 (EetM)	6,2 (M)			6,8 (M)		6,4 (M)	6,6 (M)	6,4 (M)	5,8 (M)
	3					6,2 (E)							
	4	6,3 (M)		5 (M)				6,7-6,8 (M)	6,8 (M)	6,7 (M)	6,6 (M)	6,5 (M)	6,4 (M)
Eh ± mV par rapport à H ₂	1	+ 550 mV		+ 95 (M)						+ 105 (M)	+ 75 (M)	+ 85 (M)	+ 135 (M)
	2		+ 190 (M)	+ 170 (NetE)	+ 160 (M)			+ 125 (M)		+ 105 (M)	+ 80 (M)	+ 85 (M)	+ 115 (M)
	3		+ 145 (E)	+ 145 (E)	+ 125 (E)	+ 105 (E)	+ 45 (E)	+ 45 (E)	+ 25 (E)	+ 25 (E)	+ 25 (E)	+ 25 (E)	+ 95 (M) + 55 (E)
	4			+ 145 (M)			+ 90 (M)		+ 60 (M)	+ 75 (M)	+ 105 (M)		+ 105 (M)
Méthode Aérométrie d'NH ₄	1	2,2								63,7	115,6	111,0	115,9
	2	0,7	7,5	6,8	33,7	37,6	38						
	3												
	4	4,3		5,5	3,6	7,3	9			62,7	91,2	120,7	100,9
Méthode Banarjee	1			4510						7380	6190	4310	6189
	2		2652		2847	3000	4016	4450					
	3												
	4			1300	2800	1730	2936	2500	4160	3241	3444	3444	4452
Dosage Fe ⁺⁺ dans le sol (ppm)	Méthode Bombe	1									3438	4809	2997
		2											
		3											
		4									1019	1847	1821
Dosage Fe ⁺⁺ dans la solution g/l	0	Surface			400	200	700	400			1275	0,28	1300
	1									15080	15080	17680	17160
	2									23400	16600	18200	21320
	3												
	4									33800	17680	18720	18720
5	Profondeur	921			600	500	5427	6348	33800	16640	19240	18920	

BAC N° 2

Temps →		0-27.7.75	28.8.75	30.8.75	4.9.75	11.9.75	24.9.75	22.10.75	11.11.75	8.12.75	9.1.76	
pH M: Mesuré E: Enregistré	1						3,9 (M) liqu.					
	2	5,9 (M)				5,6 (M)		4,3 (M)	4,1 (M)	3,5 (M)	3,8 (M)	
	3											
	4	5,2 (M)	4,5 (MetE)			4,9 (M)	4,0 (M)	4,4 (M)	4,0 (M)	3,5 (M)	3,5 (M)	
Eh ± mV par rapport à H ₂	1	±550 mV									575 (MetE)	
	2					+ 495 (M)		+ 525 (M)	+ 455 (M)	+ 425 (M)	+ 525 (M)	
	3		+ 475 (E)	+ 435 (E)	+ 395 (E)	+ 465 (E)	+ 295 (E)	+ 275 (E)	+ 245 (E)	+ 275 (E)	+ 745 (E) + 715 (M)	
	4		+ 475 (M)	+ 465 (M)		+ 485 (M)	+ 465 (M)	+ 465 (M)	+ 445 (M)	+ 465 (M)	+ 465 (M)	
Dosage Fe ⁺⁺ dans le sol (ppm)	Méthode Asth. d'N ₂ H ₄	1										
		2		21,3		2,3	2,6	2,6	4,3	16,2	3,7	10,6
		3										
		4	4	17,0		3,4	5,4	7,4	53,8	81,2	85,9	95,4
	Méthode Bancroft	1										
		2		1049		939	1300	1129	1021	859	853	1034
		3										
		4		1000		974	1267	1215	881	898	936	1135
	Méthode Bomba	1										
		2								1375	1090	1275
		3										
		4								1437	1476	1200
Dosage Fe ⁺⁺ dans la solution g/l	0	Surface	0	5017	7424	200	179	600	3340	2750	7800	
	1							600	10920	2912	7200	
	2								9100	2912	6240	
	3											
	4							34000	17420	19500	18720	
	5	Profondeur	9216	8740	9217	9215	8700	33500	17160	19760	17410	

BAC N° 3

Temps →		0-27.7.75	19.8.75	22.8.75	25.8.75	5.9.75	12.9.75	26.9.75	21.10.75	10.11.75	8.12.75	14.1.76
pH M: Mesuré E: Enregistré	1			4,0 (M)				4,1 (M) liquide		4,3 (M)	3,9 (M)	4,1 (M)
	2		3,8 (M)							4,7 (M)	4,7 (M)	3,9 (M)
	3		3,6 (E)	3,7 (E)			3,9 (M)		4,6 (E)	5,1 (E)	5,6	5,7 (M) 5,6 (E)
	4	4,5 (M)				3,9 (M)		3,8 (M)	4,2 (M)	4,2 (M)	3,7 (M)	3,8 (M)
Eh ± mV par rapport à H ₂	1	+550 mV		+ 490 (M)					+545 (M)	+455 (M)	+475 (M)	+ 465 (M)
	2								+445 (M)	+455 (M)	+455 (M)	+ 395 (M)
	3		(E) +495 (M) +515									
	4				+ 495 (M)	+ 545 (M)	+ 520 (M)	+ 475 (M)	+465 (M)	+455 (M)	+455 (M)	+ 415 (M)
Méthode Acétate d'NH ₄	1											
	2	4,3	7,5		6,8	33,7	37,6	38,0	48,5	124,0	116,0	112,1
	3											
	4	5,1			5,5	3,6	7,3	8,9	59,3	99,1	71,1	46,7
Méthode Banerjee	1											
	2		1525		1219	1657	1372	1400	627	1194	1611	1676
	3		3348									
	4				1283	1173	1290	1228	1160	1121	1096	1759
Méthode Bombe	1											
	2									1962	1565	1371
	3											
	4									1319	1433	1075
Dosage Fe ⁺⁺ dans la solution g/l	0	Surface	0		41	128	150	76	0	26	0	26
	1								0	156	52	78
	2									17000	17680	130
	3		2150									
	4									13000	5980	5460
5	Profondeur	4915		3481	5734	6400	7577	15400		17160	16120	

Pour le bac N° 1 nous avons observé une légère tendance vers une remontée du pH avec la durée de submersion ainsi que l'ont constaté d'autres auteurs (9). Par contre pour les bacs 2 et 3, l'évolution est au contraire nettement vers l'acidification surtout sensible pour le bac N° 2 (2 unités pH). Ce fait pourrait être en relation avec une acidité d'échange déjà observée dans ces sols acides. La différence (pH eau - pH KCl) s'accroît en effet dans les horizons hydromorphes minéraux et pourrait être due à des ions Al^{+++} qui dans les conditions de l'expérience libéreraient des ions H^+ responsables de cette acidification.

IV.2. - Mesures des Eh

a) Comportement des électrodes

Les électrodes de platine se comportent bien : la comparaison des mesures enregistrées et des mesures faites manuellement ne montre pas de grandes différences.

A la fin de l'expérimentation, c'est-à-dire après 5 mois d'immersion l'électrode en place a été contrôlée dans le tampon de Michaélis ; les différences sont négligeables.

b) Remarques sur les résultats

Si on considère le potentiel de départ du sol prélevé, de l'ordre de 500/550 mV sans différence très marquée entre les trois horizons prélevés, on constate que la chute du potentiel redox est peu accentuée pour les bacs 2 et 3 contenant les horizons minéraux ; elle est par contre très sensible pour le bac N° 1 humifère, dont le milieu devient très réducteur et ce très rapidement, la chute étant brutale au cours du premier mois de submersion et s'atténuant par la suite. Nous avons reporté sur le graphique de la figure 4 les mesures faites manuellement après chaque vidange qui seules sont comparatives, les mesures enregistrées étant faites sous submersion.

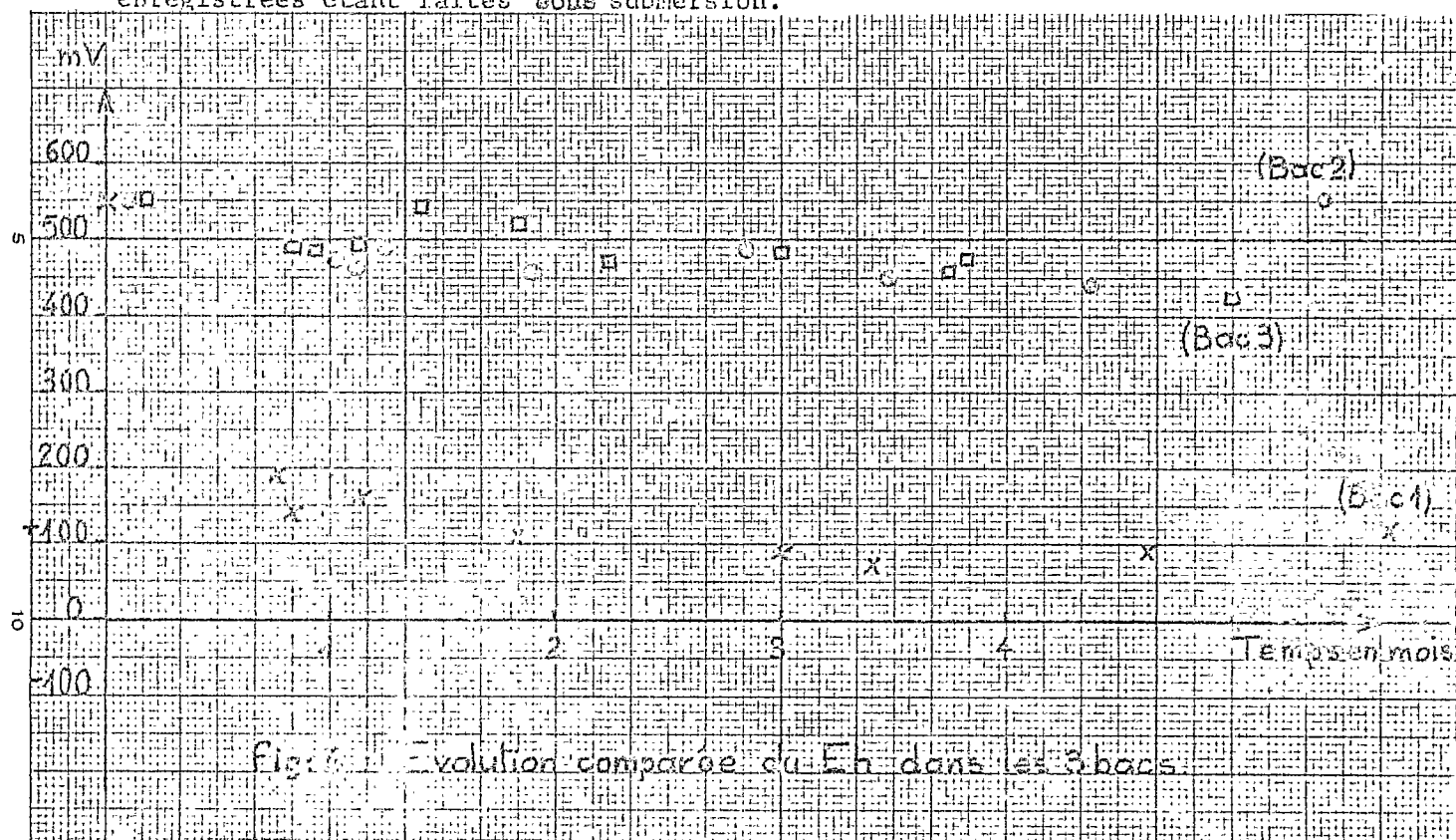


Fig. 4 - Evolution comparée du Eh dans les 3 bacs.

IV.3. - Dosage du Fer ferreux dans le sol

IV.3.1. - Méthode à l'acétate d'ammonium

Notre première tentative d'extraction par le chlorure d'aluminium {8} s'étant avérée inadaptée aux sols que nous avons, en raison d'un phénomène de réadsorption {10}, nous avons adopté parmi les nombreux réactifs cités dans la littérature, celui à l'acétate d'ammonium (cf. méthode en annexe).

Nous avons utilisé une solution 0,25 N en acétate d'ammonium tamponnée à pH 3,6 par l'acide chlorydrique. Après de nombreux essais sur le sol en place, nous avons défini l'influence de divers facteurs sur l'extraction :

a) Influence du pH de la solution d'extraction (20 g de sol dans 100 cc d'acétate) (fig. 5)

Les chiffres consignés dans le tableau ci-contre mettent en évidence des **taux de Fe⁺⁺ extrait** sensiblement croissants avec l'abaissement du pH. On peut néanmoins craindre qu'à un pH trop acide (2,5) il n'y ait dissolution de fer ferrique puis réduction qui interférerait dans le dosage. Nous avons choisi le pH 3,6 qui correspond à une bonne zone de solubilité du Fer Ferreux.

BVN.G profondeur	Fe ⁺⁺⁺ extrait en ppm		
	pH 2,5	pH 3,6	pH 5
20 cm	56	35	4
40 cm	52	40	1,5
110 cm	64	10,7	1,4

fig. 5 : Influence du pH sur l'extraction

b) Etude de l'influence de la dilution

Des poids sensiblement égaux de sol (16 g environ) ont été mis dans un volume variable d'une solution d'acétate d'ammonium pH 3,6 et le fer ferreux dosé après 144 h. d'extraction. Les résultats sont donnés dans le tableau ci-dessous :

profil BVN.G profondeurs	Fe ⁺⁺ en ppm extrait par acétate d'ammonium		
	400 cm ³	600 cm ³	800 cm ³
5 cm	2,58	4,65	7,6
40 cm	5,1	8,6	8,0
60 cm	2,77	5,0	7,8
130 cm	2,25	4,4	-
160 cm	0,64	2	4

fig. 6 : Influence de la dilution sur l'extraction

Pour une prise constante, les valeurs de Fe⁺⁺ extrait sont nettement proportionnelles au volume de la solution d'extraction : ce qui implique une méthodologie stricte de prélèvement : poids d'échantillon constant pour un volume donné de la solution d'extraction. Pour des raisons de commodité nous avons adopté : 20 g de sol frais dans 100 cc d'acétate (ce qui ramène le poids d'échantillon sec entre 15 et 18 g).

c) Influence du temps d'extraction (fig. 7)

Profil BVN.G	Fe ⁺⁺ extrait en ppm, dans 100 cc d'acétate pH 3,6/17 g. de sol					
Profondeurs	72 H	120 H	168 H	216 H	312 H	360 H
35 cm	768 ppm	819	867	888	953	893
45	105	112,8	118	125,2	129,5	118
55	59	63	67	71	76	76
75	86	89	88	95	100	107
160	88	88	91	95,8	92,7	86
180	38,4	38,6	38,9	40	39	36
225	16,4	16	13,3	11,8	12,5	10

fig. 7 / Influence du temps d'extraction.

L'extraction du fer ferreux est assez lente. Après plusieurs essais cinétiques, il apparaît que l'extraction peut être considérée comme pratiquement terminée après 150 heures. Au-delà, une légère réadsorption peut en outre se manifester pour certains échantillons (?).

Pendant ces longs temps d'extraction, on pourrait craindre une possibilité de néoformation de fer ferreux ; pour vérifier ceci, nous avons choisi des prélèvements de sols suivis depuis 200 heures d'extraction, arrivés à stabilisation du taux de fer extrait, et nous les avonsensemencé avec une solution de fer ferrique (375 γ de Fe₂O₃ par flacon) et suivi de jour en jour le taux de fer ferreux qui n'a pas varié après une semaine (cf. tableau ci-dessous, fig. 8).

Echantillon	ppm Fe ⁺⁺ à stabilisation	Après ensemencement et attente 8 jours
1	2,56	2,56
2	6,8	7,4
3	4,9	5,3
4	10,2	9,5

fig. 8 : Contrôle d'une néoformation de Fe⁺⁺

d) Conditions opératoires

Nous avons adopté les conditions d'extraction suivantes :

- 20 g. de sol frais dans 100 cm³ d'acétate d'ammonium à pH 3,6
- 144 heures d'extraction à l'abri de la lumière
- une agitation.

Il est difficile de dire si l'extraction est complète, mais la reproductibilité des résultats est bonne et laisse à penser que la méthode est valable, ou tout au moins donne des résultats proportionnels à la réalité.

e) Remarque sur les résultats des bacs

Les résultats obtenus par la méthode à l'acétate suivent bien le phénomène d'engorgement dans ses manifestations ferreuses : les chiffres sont régulièrement croissants avec le temps, même avec des taux extraits faibles. Avec le genre d'extractifs que nous avons essayé, aussi bien chlorure d'aluminium qu'acétate d'ammonium, les taux de Fer ferreux extraits sont faibles. Ceci pourrait être en relation avec la nature du fer ferreux dans ces sols à pseudogley.

Dans l'extraction à l'acétate d'ammonium, il pourrait s'agir d'une réaction d'échange qui déplacerait seulement un fer ferreux facilement extractible ; des dosages cinétiques devraient permettre d'affiner les résultats de cette méthode.

f) Comparaison avec les résultats obtenus in situ

Par rapport aux valeurs obtenues dans les mêmes conditions opératoires sur le sol in situ par des prélèvements effectués à la tarière au cours de l'année 75 les valeurs des bacs sont du même ordre de grandeur et comparables tout au moins au début de la période d'immersion (cf. fig. 10 ci-dessous et fig. 3, p. 7).

Fer ferreux exprimé en ppm (20 g de sol dans 100 cc d'acétate d'ammonium 0,25 N - pH 3,6 - Extraction 144 h. - dosage orthophénantroline).

date		17.3.75	30.4.' 5	5.6.75	25.6.75	22.7.75	10.10.75	7.11.75
Horizons								
A	0-30	1,11	2,49	3,62	3,18	8,18	5,01	4,80
(B) g21	30-80	4,02	6,59	3,05	6,76	4,28	16,65	7,88
(E) g22	80-140	1,13	4,84	3,80	3,96	4,49	15,91	2,51
(B)/C	<140	0,1	3,17	0,71	0,33	0,25	1,04	0,95

fig. 10 : Résultats de Fe⁺⁺ dosé sur le sol en place.

Remarquons seulement ici que pratiquement dans tous les profils verticaux les valeurs tendent vers zéro en profondeur et que le fer ferreux extrait correspond bien à une évolution dans le sol lui-même, différenciant celui-ci du matériau qu'il recouvre, et dont les fluctuations dans le temps seront interprétées ultérieurement.

IV.3.2. - Dosage du Fer ferreux total

Nous avons entrepris ces dosages pour essayer d'établir un rapport entre le fer ferreux extrait par la méthode à l'acétate et le fer ferreux total contenu dans le sol.

a) Méthode BANERJEE

Le dosage de fer ferreux en tant qu'élément isolé ne présente aucune difficulté, il existe pour cela de très nombreux réactifs sensibles et sélectifs. Le dosage devient très délicat lorsque, c'est le cas des terres, il faut extraire le fer ferreux ; d'autant plus que pour un dosage "total" les méthodes d'extraction sont forcément violentes entraînant des risques presque inévitables d'oxydation sinon complète, du moins partielle, ce qui est peut-être plus gênant. Ceci explique pourquoi il y a si peu de méthodes décrites. Celles qui existent séparent nettement deux opérations : l'attaque et le dosage ce qui entraîne de nombreuses manipulations créant autant d'occasions d'oxydation.

Notre problème : Etude de l'évolution et des mouvements du fer dans les sols à excès d'eau, nécessitait de nombreuses prises d'échantillons, pour dans une certaine mesure, corriger la grande hétérogénéité et pouvoir faire des déterminations "ponctuelles" sur des zones repérées ; d'autre part on peut penser que le fer ferreux de formation récente étant très sensible à l'oxydation, il fallait pouvoir disposer d'une méthode présentant toute sécurité.

Ces considérations nous ont incité à appliquer, après quelques légères modifications, la méthode décrite par BANERJEE {1} basée sur l'oxydation du Fe^{++} par le chlorure d'iode et libération proportionnelle d'iode.

L'originalité de cette technique réside dans le fait que les différentes opérations : mise en "solution" de l'échantillon, extraction du fer ferreux et dosage, se font simultanément dans le même milieu, à l'abri de l'air (cf Annexe II).

- Résultats

Nous avons été **extrêmement** surpris par les valeurs très élevées déterminées, impossibles à rapprocher des chiffres obtenus par l'extraction à l'acétate d'ammonium (cf tableau des résultats p. 8 - 9 - 10).

Les valeurs étant systématiquement plus élevées pour le bac 1, riche en matière organique, il est certain que cette dernière (ce qui pouvait être prévisible), contribue à réduire le réactif à l'iode, contrairement à ce que pouvaient laisser supposer les conclusions de certains auteurs. {2}

Cette méthode n'est donc pas spécifique du fer ferreux, mais d'un "pouvoir réducteur" dans lequel est compris le fer, et pour lequel il faudrait établir la part de la matière organique ; en tous cas les chiffres élevés ne sont pas expliqués par la seule présence de la matière organique.

Le fer ferrique n'est pas influencé par le réactif. Il serait intéressant d'imaginer un aménagement permettant d'utiliser cette méthode dans le cas de la présence de beaucoup de matière organique.

Une tentative dans ce sens a été faite en appliquant une technique d'"évolution":

Des mêmes échantillons sont dosés immédiatement après le prélèvement puis après 24 heures et 96 heures de séchage à l'étuve à 110°, enfin après calcination à 400° pendant 15 mn. Les résultats sont les suivants (fig. 11) :

éch.	Temps 0 ppm Fe ⁺⁺	24 h Etuve 110° C	96 H Etuve 110° C	Calcination 400° C - 15'
32	1372	1716	1400	949
32	1400	1340	1140	0
34	1290	1600	1440	813
34	1228	1197	1067	0
12	3000	2500	1950	0
14	1730	1550	1270	0
12	4016	2300	1380	1920
14	2936	1292	-	0
12	4450	2040	1630	1180
14	2500	1360	1290	850

fig. 11 : Evolution des taux de Fe⁺⁺ extrait après divers traitements oxydants.

Le raisonnement était que le fer ferreux de formation récente doit s'oxyder plus vite que la matière organique, le "fond" continu représenterait la matière organique à retrancher du chiffre de départ (temps 0). Cela reste à vérifier, mais il se passe quelque chose qui va dans le sens de ce que l'on supposait.

b) Méthode à la bombe de PARR (cf. annexe)

Nous avons mis en route ce dosage par le fait qu'il nous a paru à l'abri des critiques faites sur la méthode précédente, il servirait en quelque sorte de dosage référence.

L'attaque faite à l'abri de l'air, à température modérée (100°C), mais sous pression. Le fer ferreux est ensuite immédiatement dosé par un réactif spécifique ; l'orthophénantroline.

Là encore, les chiffres sont très élevés, cependant ils restent nettement inférieurs à ceux de la méthode BANERJEE, mais leur sont comparables pour les échantillons sans matière organique (voir les tableaux, p. 7-8-9).

Dans cette méthode plus satisfaisante resterait à vérifier les possibilités de néoformation du fer ferreux pendant la phase d'attaque.

c) Conclusion sur le dosage du Fer ferreux total

Ce qui est bien établi par les deux méthodes, c'est une valeur très forte de fer ferreux ; ces taux pourraient être dûs selon P. SEGALEN * à un fer ferreux primaire contenu dans les minéraux de sol et qui de ce fait ne serait pas caractéristique du processus d'hydromorphie, ce qui est également corroboré par le fait que les taux extraits ont une moins bonne corrélation dans les conditions de l'expérience avec la durée de submersion, que ceux de la méthode acélate.

[Du point de vue de la composition minéralogique, les sols étudiés, différenciés sur des grès et argiles acides, sont constitués uniquement de quartz et d'argiles sans minéraux très ferrifères ; les premières analyses de ces argiles par diffraction des rayons X ont donné la composition suivante :

- Illite interstratifiée dominante, qui n'est ni une illite-vermiculite, ni une illite-montmorillonite, ni une illite vraie ;
- Kaolinite ;
- Montmorillonite mal cristallisée ;
- Impuretés.

Des analyses minéralogiques plus fines devraient permettre de préciser l'origine de cette "réserve" de fer ferreux minéral] .

Ces essais montrent les difficultés pour mettre au point une méthode satisfaisante ; on peut penser que la voie est dans l'utilisation de techniques cinétiques.

* Communication orale

IV.4. - Dosage du fer ferreux dans le liquide

Le dosage ne présente pas de difficulté. Cependant, l'expérience a montré qu'il était important de faire des prélèvements à différentes profondeurs, la concentration la plus élevée étant au fond du récipient et la différence avec la surface nettement plus tranchée pour les bacs 2 et 3 que pour le bac 1 qui ne présente qu'une mince frange superficielle soumise à l'oxydation.

Si on considère uniquement les résultats des dosages effectués sur le liquide de profondeur qui sont les moins sujets aux variations verticales plus ou moins accentuées en fonction de l'espacement irrégulier des vidanges, (le liquide étant homogénéisé à chaque remise en eau), on constate que les quantités de Fe^{++} dosées sont assez nettement proportionnelles au temps de submersion dans les trois bacs.

CONCLUSION

Ce travail nous a permis de sélectionner le matériel le plus adapté à des mesures simulant celles qui seront entreprises sur le terrain.

Les résultats chiffrés sont peu nombreux, mais ils n'étaient pas notre but principal, néanmoins, ils fixent des ordres de grandeur, désignent les points qui devront être soignés, et ont permis de mettre au point des techniques de dosage. Les différentes méthodes d'extraction du fer ferreux seront employées simultanément sur différents types de sols hydromorphes en vue de caractériser par des critères analytiques l'intensité des processus d'hydromorphie dans les sols forestiers de la Tunisie septentrionale.

B I B L I O G R A P H I E

1 - S. BANERJEE - 1974-

Direct determination of ferrous iron in silicate rocks and minerals by iodine monochloride.

Anal. Chemi. Vol. 46 N° 6, Mai, P. 783.

2 - G.B. HEISIG - 1928 -

Volumetric determination of ferrous ion by means of potassium iodate.

J. AM. CHEM. SOC. 50-1687

3 - G.S. JAMIESON - 1926 -

Volumetric iodate methods.

Chemical Catalog Co, inc. NEW-YORK.

4 - H.N.S. SCHAFER - 1966 -

Analyst (London) 91, 1089 pp. 755 - 763.

5 - VISUAL TITRATION, FOLLOWING THE MODIFIED COLD ACID DECOMPOSITION OF WILSON (Ref. 40, Sec. 6.11).

(Laboratoire de Spectrographie. ORSTOM. M. PINTA)

6 - G.B. NICHOLLS - 1960 -

Techniques in sedimentary geochemistry : (2) Determination of the ferrous iron contents of carbonaceous shales.

Journal of sedimentary Petrology, vol. 30 N° 4, pp. 603-612.

7 - J.F. VIZIER - 1974 -

Contribution à l'étude des phénomènes d'hydromorphie. Recherche de relations morphogénétiques existant dans un type de séquence de sols hydromorphes peu humifères au Tchad (1° , 2° et 3° partie).

Cahiers ORSTOM - Pédologie. Vol. XII N° 2 - 3/4 -

8 - Pseudogley et Gley - 1973 -

Transaction of commissions V and VI of the Int. Soc. soil Sci.

9 - RODRIGO D. M. and POLLARD A.G. - 1962 -

Chemistry of waterlogged soils. I. Changes in oxydation - reduction potentials of two soils on submergence ; influence of pH and organic matter.

J. Sci. Food Agric. 13 pp. 43-48.

10 - LOYER J.Y. - SUSINI J. - 1975 -

Effets de la dynamique de l'eau dans les sols à excès d'eau.

Note préliminaire.

ORSTOM/DRES - TUNIS - 46 p.

11 - BERNAS BEDRICH - 1968 -

A new method for decomposition and comprehensive analysis of silicates
by atomic absorption spectrometry.

Analytical Chemistry Vol. 40 - N° 11.

A N N E X E S

ANNEXE 1 - DOSAGE DU FER FERREUX : METHODE A L'ACETATE D'AMMONIUM

Conditions opératoires :

L'influence de divers facteurs sur les quantités de Fe^{++} extrait nous a amenés à définir une méthodologie stricte de manipulation.

- Les prélèvements sont obligatoirement faits à la tarière et non dans des fosses préalablement ouvertes, même en y prélevant latéralement avec une fine tarière demi-cylindrique.

- Les prises d'échantillons, pesées au trébuchet (20 g de sol frais) sont immédiatement immergées dans 100 cm³ d'une solution d'acétate d'ammonium 0,25 N à pH 3,6.

Au laboratoire, il est prévu une ou deux agitations pour bien disperser les échantillons qui sont conservés à l'abri de la lumière. L'extraction dure 140 à 150 heures.

Dosage :

Il se fait sur une prise d'essai du liquide d'extraction de 10 cm³ à laquelle on ajoute 0,5 cm³ de solution d'acétate de sodium 2 M et 0,5 cm³ de solution d'orthophénantroline à 0,5 % dans l'eau distillée.

La lecture colorimétrique est faite après 30 minutes à la longueur d'onde 490 nm dans un tube de 1 cm. La sensibilité est bonne et peut être augmentée en utilisant une cuve d'absorption. On dose ainsi de 1 à 40 γ de Fe^{++} dans la prise d'essai.

Courbe d'étalonnage : (cf. p. 22)

Dosage de Fer Ferreux à l'aide d'acétate d'ammonium

Colorimètre photo volt Fichtel 49 cm

tube échautillon ϕ 15 mm

10 cm³ prise d'eau

0,5 cm³ acétate de NH₄ 2 M

0,5 cm³ orthophosphore à 0,5%

attente 30 minutes

6

5

4

3

2

1

5

10

20

30

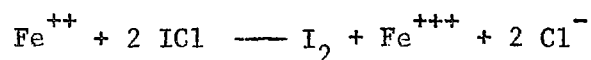
γ de Fe⁺⁺ dans prise d'eau de 10 cm³

ANNEXE II - DOSAGE DU FER FERREUX TOTAL : METHODE BANERJEE {1}

PRINCIPE DE LA METHODE

L'originalité de la méthode réside dans le fait que les différentes opérations : mise en solution de l'échantillon, extraction du fer ferreux et dosage se font simultanément dans le même milieu, à l'abri de l'air, donc sans risque d'oxydation.

La réaction employée pour le dosage du fer ferreux est une réaction d'oxydation par le chlorure d'iode, cette réaction anciennement employée avec succès par HEISIG (2) dans des dosages volumétriques, est quantitative et s'accompagne d'une libération proportionnelle d'iode.



L'iode libéré est extrait du milieu réactionnel par un volume connu de tétrachlorure de carbone, la coloration violette est déterminée par mesure **absorptiométrique** à 490 nm, cette coloration est très sensible et intense.

Le chrome et le manganèse présents dans les sols n'interfèrent pas ; de même les acides décomposables auxquels peuvent être associé le fer (carbonate ..) sauf bien entendu les sulfites en quantité importante.

La matière organique fraîche en milieu très acide se sépare souvent du milieu et flotte ; les quelques acides organiques libres n'affectent pas le dosage selon HEISIG ; le fer ferrique ne donne aucune réaction.

Cette méthode par mesure colorimétrique, permet en absolu, de déterminer de 0,5 mg de Fe^{++} , jusqu'à 4 mg, dans le volume d'extraction. Avec une prise d'essai de 1 g, le seuil sera 500 p.p.m. ou 0,05% en Fe^{++} .

Remarque :

Dans les sols où l'on veut suivre la formation du fer ferreux lors de phénomènes de réduction, il est possible d'effectuer l'attaque en l'absence d'acide fluorhydrique, la sensibilité est augmentée à 0,25 mg (soit 250 p.p.m.).

En effet, on peut penser que dans ce cas le fer est facilement attaqué n'étant inclus dans aucun minéral.

PREPARATION DES REACTIFS {3}

1) Le chlorure d'iode : Cette préparation demande beaucoup de soins et nécessite des réactifs très purs, principalement l'iodate de potassium souvent souillé par de l'iode résiduel.

Peser 10 g d'iodure de potassium et 6,44 g d'iodate de potassium.
Dissoudre en remuant beaucoup dans 100 cm³ d'acide chlorydrique 9 N
(3 parties d'HCl concentré, $d_{4}^{20} = 1,18$ et une partie d'eau distillée).

L'iode solide se redissout progressivement ; si un excès persiste, ajouter un peu d'iodure de potassium les dernières traces d'iode excédentaires seront enlevées par agitation avec du tétrachlorure de carbone ; il est préférable lors de la préparation d'être en léger excès de façon à très bien ajuster le réactif.

2) Solution d'emploi du chlorure d'iode

Mesurer 5 cm³ de solution concentrée de chlorure d'iode.

Compléter à 100 cm³ avec HCl 9 N.

Par la suite ce réactif sera toujours employé en milieu au moins 6 N, afin d'éviter une hydrolyse de I Cl.

3) Acide chlorydrique 6 N

Acide chlorydrique pur, $d_{4}^{20} = 1,18$, dilué de moitié.

MODE OPERATOIRE

1) Prélèvement des échantillons

Les échantillons, de l'ordre de 3 à 5g, sont prélevés avec beaucoup de soins et immédiatement mis dans des piluliers de 10-12 cm³, et complètement recouverts par du tétrachlorure de carbone.

2) Préparation de l'échantillon

1 à 2 g de l'échantillon est mis dans une capsule disposée dans un dessiccateur où on fait le vide de manière à évaporer le tétrachlorure de carbone.

Ensuite, on détache avec une spatule quelques morceaux d'échantillon en choisissant si l'on veut des zones précises, on pèse en général environ 500 mg. Ce peut être moins, ou plus, jusqu'à 1 g. La fraction restante d'échantillon servira à déterminer l'humidité.

3) Attaque

L'échantillon pesé est immédiatement mis dans le mélange suivant :

- 20 cm³ d'acide chlorydrique 6 N ;

2 cm³ d'acide fluorhydrique à 40%

2 cm³ de solution de chlorure d'iode (solution diluée 5 dans 100)

8 cm³ (environ) de tétrachlorure de carbone.

Ce mélange est disposé dans des tubes à centrifuger en Teflon Nalgene TEFZEL, de 50 cm³, fermant hermétiquement.

Les tubes, disposés sur des portoirs, sont mis en agitation par retournement, pendant 24 heures (60 tours/minute).

Remarques

Avant de mettre l'échantillon pesé dans le liquide d'attaque, il est avantageux de le broyer légèrement pour améliorer l'attaque.

Si l'on doit travailler sur de grands échantillons, il est possible de broyer l'échantillon dans un broyeur quantitatif Dangoumau, sous atmosphère de CO₂.

A défaut de tubes en téflon, on peut utiliser des récipients en polyéthylène fermant bien, afin de limiter au minimum l'évaporation du tétrachlorure de carbone, mais selon les qualités, le comportement est différent et de l'iode peut être absorbé.

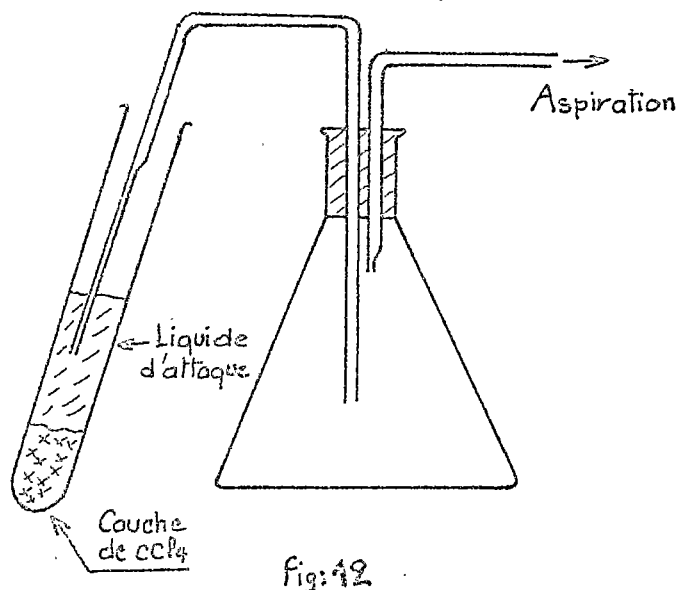
DOSAGE

Après 24 heures d'agitation, laisser reposer une heure les tubes, le

tétrachlorure est alors bien rassemblé au fond, et on peut voir immédiatement si il y avait du fer ferreux, la couche étant alors intensément colorée en violet.

La terre est dissoute, il ne subsiste qu'un léger dépôt fin surnageant à la surface du tétrachlorure.

Siphoner, avec précaution, toute la partie surmontant la couche de tétrachlorure de carbone, ne pas en entraîner ; si l'on opère avec un siphon à pointe fine (fig. 4) l'opération ne présente pas de difficulté.



Le tétrachlorure coloré par l'iode est pesé dans les tubes, et ajusté en poids (donc en volume) correspondant à 8 cm³, cet ajustement est nécessaire pour compenser les pertes légères par évaporation.

Le liquide est mesuré au colorimètre photo-électrique en tube de 1 cm, à 490 nm.

Les lectures sont comparées à une gamme-étalon.

CALCULS

$$\text{p.p.m. Fe}^{++} = \frac{\text{Lecture de Fe}^{++} \text{ en } \gamma}{\text{Poids de l'échantillon en g}}$$

CONSTRUCTION DE LA GAMME-ETALON

A partir d'une solution de sulfate ferreux à 1 mg de Fe⁺⁺ par cm³ peser exactement 0 g 496 de SO₄ Fe, 7 g de H₂O.

Les dissoudre en complétant à 100 cm³ avec de l'acide chlorhydrique 6 N. Cette solution ne se conserve pas plus d'une heure.

Les points de la gamme seront 0,5 - 1 - 2 - 3 mg dans le volume total d'attaque.

20 cm³ HCl 6 N + 2 cm³ HF + 2 cm³ ICl + 8 cm³ CCl₄ + 0,5 ou + 1 ou + 2 cm³ solution Fe⁺⁺

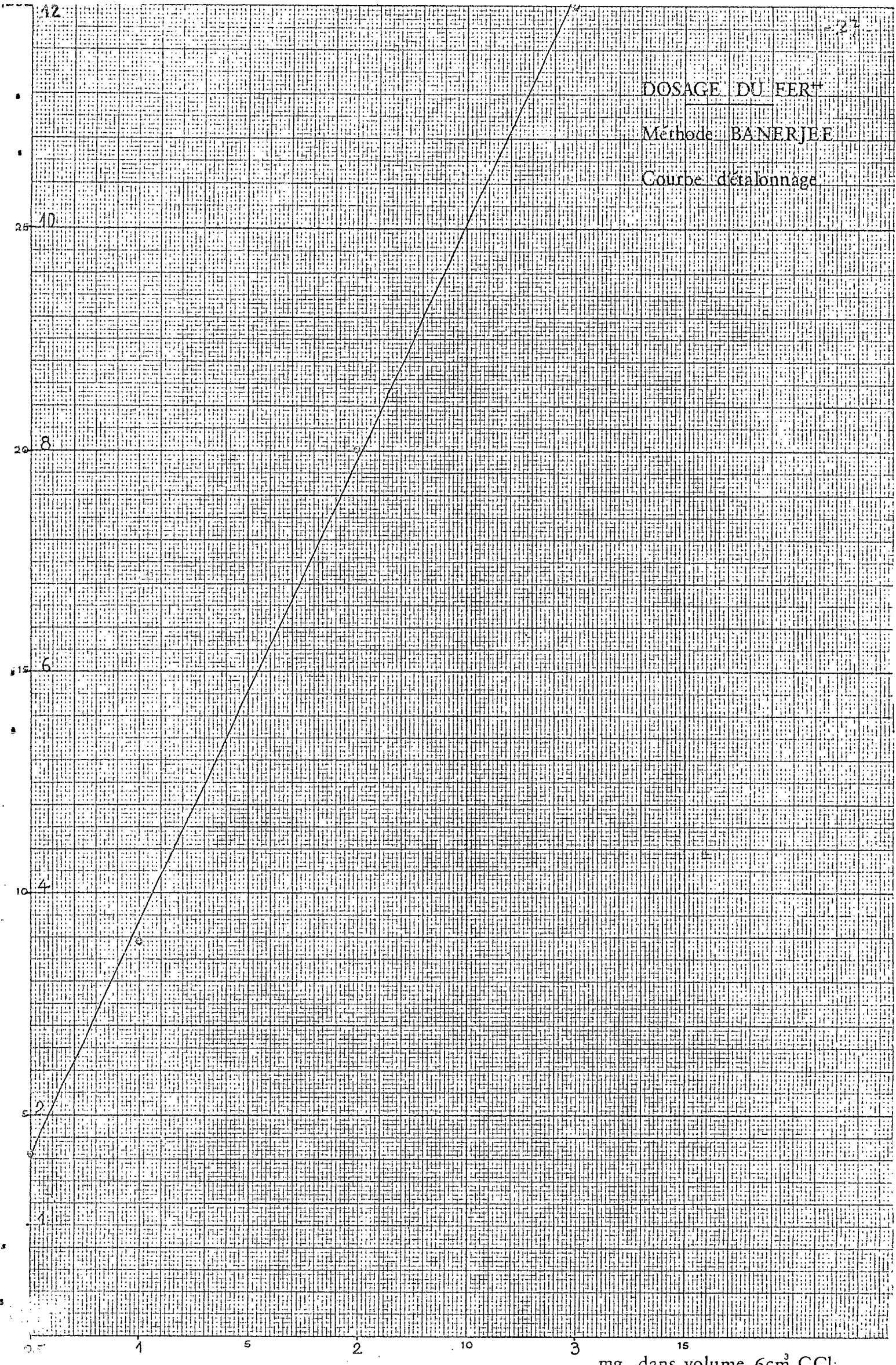
La reproductibilité est bonne. La solution est très absorbante, aussi la verrerie doit être très bien rincée d'un échantillon à l'autre.

La courbe ne débute pas à l'origine mais au point 0,5 mg (cf. P. 27).

DOSAGE DU FER

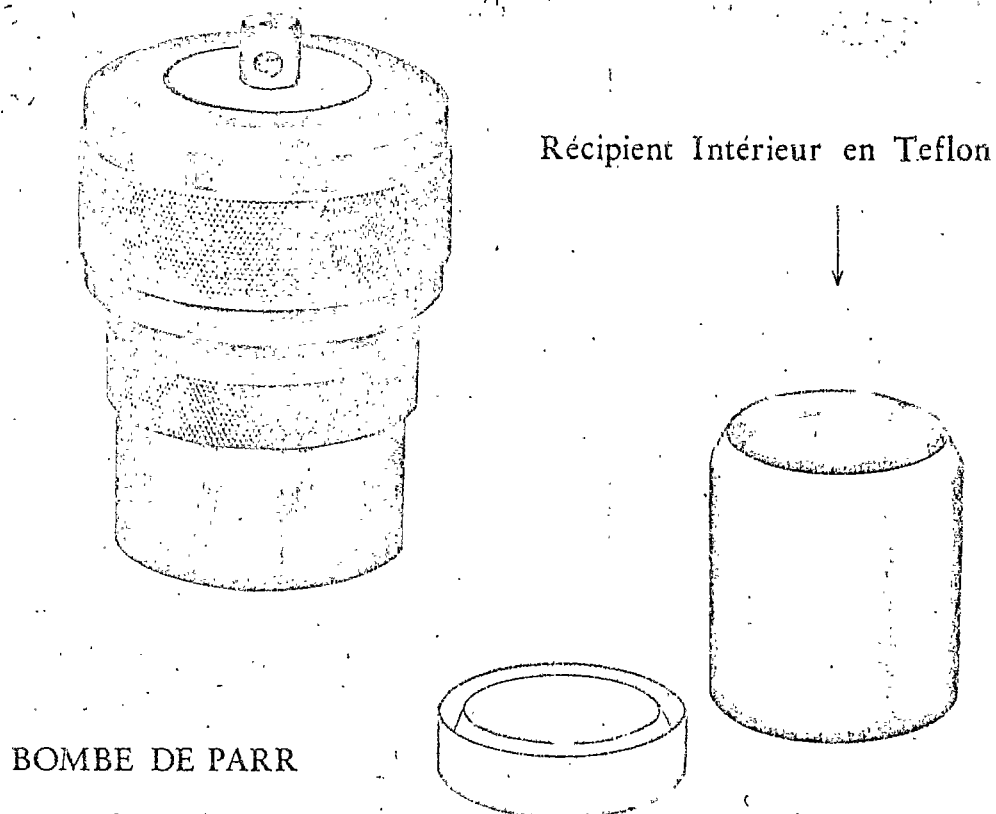
Méthode BANERJEE

Courbe d'étalonnage



ANNEXE III - DOSAGE DU FER FERREUX TOTAL : METHODE A LA BOMBE DE PARR

Nous utilisons une bombe de Parr, telle que décrite par BERNAS BEDRICH {5}.



Attaque

Dans le creuset en Teflon contenu dans la bombe d'acier mettre dans l'ordre :
500 mg d'échantillon, tel que prélevé (une part identique servira à la
détermination de l'humidité)

Ajouter 10 cm³ d'acide chlorhydrique 6 N

Fermer la bombe, mettre à l'étuve à 110° pendant 1 heure.

Sortir la bombe de l'étuve. Laisser refroidir.

Ouvrir, transvaser rapidement dans une fiole jaugée de 100 cm³.

Ajuster au niveau avec de l'eau distillée, fraîchement bouillie.

Dosage colorimétrique

Prise d'essai variable, à partir de la solution ajustée à 100 cm³
(en général 5 cm³)

Ajouter 1,5 cm³ de solution d'acétate de sodium 2 N (cette quantité peut être variable en fonction de la prise d'essai pour ajustement du pH (entre 3 et 6).

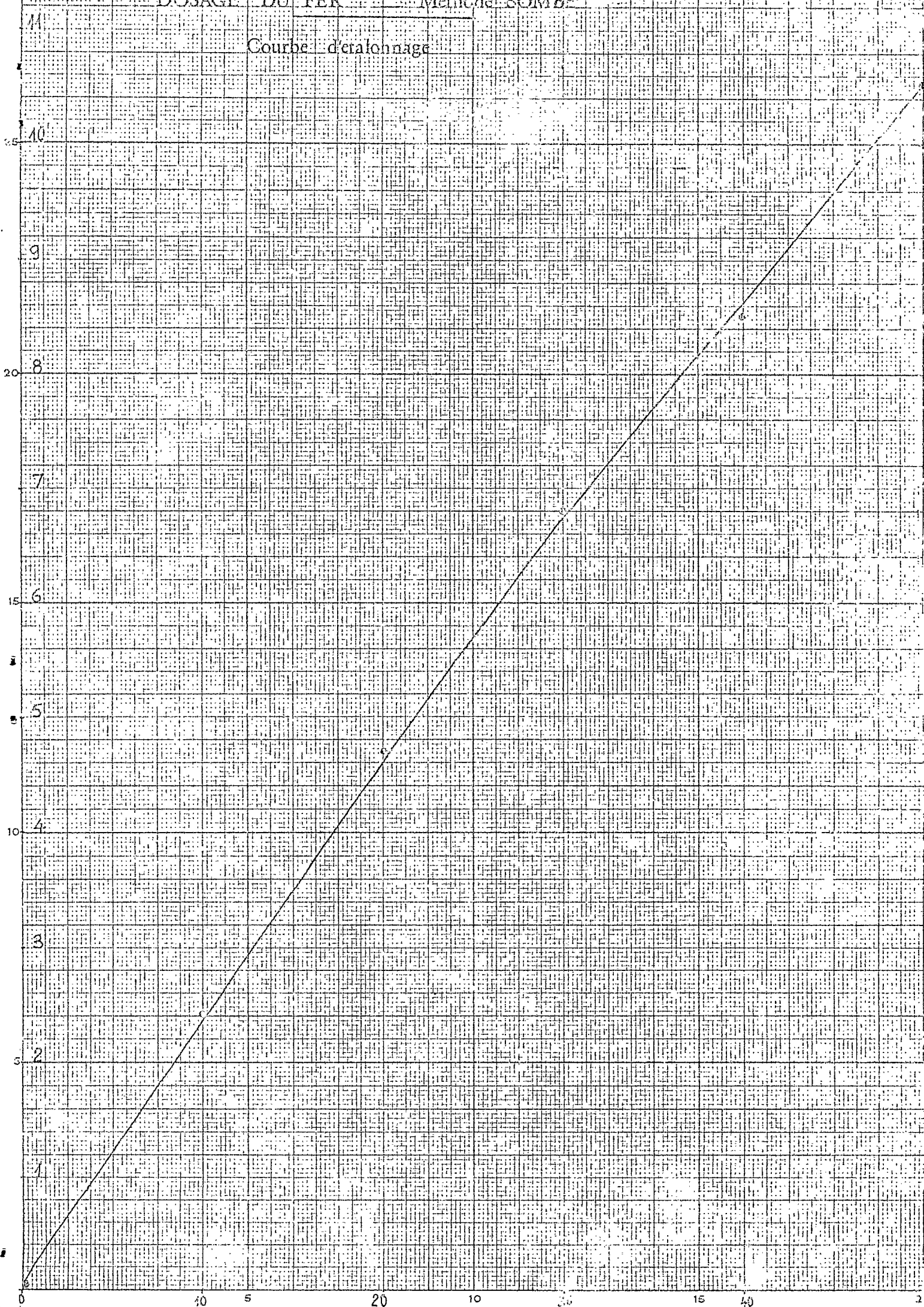
Laisser développer la coloration 30 minutes (à l'abri de la lumière)

Lire l'absorption en cuve de 1 cm à 490 nm.

(cf courbe d'étalonnage p. 30).

DOSAGE DU FER⁺⁺ Méthode BOMBÉ

Courbe d'etalonnage



χ de Fe⁺⁺ dans prélèvement de 5 cm³