

Formes du fer des sols rouges et bruns fersiallitiques

Application de la spectrométrie Mössbauer

Maurice LAMOUREUX*, Jean-Yves LOYER*, Annie BOULEAU*
et
Christian JANOT**

* Services Scientifiques Centraux de l'ORSTOM, 70-74, route d'Aulnay, 93140 Bondy
** Laboratoire de Physique du solide, Nancy

RÉSUMÉ

A la suite de différents travaux sur le fer des sols rouges et jaunes fersiallitiques, certaines hypothèses ont été avancées :

Ces formes de fer seraient de nature cristalline et non amorphe ; la couleur rouge serait due à une « préhématite » facilement dissoute par l'acide chlorhydrique ; la couleur jaune serait attribuée à la goéthite, après une transformation de l'hématite en goéthite.

L'utilisation de la spectrométrie Mössbauer permet de vérifier ces hypothèses, de montrer qu'une partie de ce fer est à l'état ferrique (20 à 50 % suivant les échantillons) à l'intérieur des octaèdres des minéraux argileux et que l'autre partie est constituée d'oxydes ou hydroxydes libres, partiellement substitués par des ions Al^{+++} ,

Nous constatons que si la spectrométrie Mössbauer est une technique de base permettant d'apprécier la nature, la quantité, la localisation, la taille et le degré de substitution des sesquioxydes de fer des sols, il est possible de faire une estimation approchée de certains de ces paramètres par une dissolution fractionnée utilisant l'acide chlorhydrique.

ABSTRACT

After different works on iron from fersiallitic red and yellow soils, various hypotheses have been set forward on the crystalline non amorphous nature of the iron compounds; the red colour is owed to a readily hydrochloric acid soluble « prehematite ». The yellow colour is owed to goethite, after transformation of hematite into goethite.

The use of Mössbauer spectrometry enables to check the different hypotheses, and to ascertain that part of iron in ferric state (from 20 to 50 %, according to the sample) is located inside the octahedra of the clay minerals; the rest of the iron belongs to free, partly substituted by aluminium ions, iron oxides and hydroxides.

We can see that, if Mössbauer spectrometry is a basic technique allowing the appreciation of the nature, amount, location, size and degree of substitution of soil iron oxides, an approximate estimation of some parameters using a hydrochloric acid dissolution technique is also possible.

PLAN

1. INTRODUCTION

2. MATÉRIAUX ET MÉTHODES

2.1. Les matériaux étudiés.

2.1.1. Sol rouge fersiallitique de karst.

2.1.2. Sols fersiallitiques polyphasés formés sur colluvions argilo-gréseuses.

2.2. Les méthodes d'étude.

3. RÉSULTATS OBTENUS

3.1. Données générales sur le fer des échantillons étudiés.

3.1.1. La couleur.

3.1.2. Déterminations chimiques des différentes formes de fer.

a. Courbes cumulatives de dissolution.

b. Courbes cinétiques de dissolution.

3.2. Caractérisation du fer par spectrométrie Mössbauer.

3.2.1. Echantillon 376 R.

3.2.2. Echantillon 376 R.

3.2.3. Echantillon LT 4 et LT 5.

3.2.4. Echantillon TU 150.

3.3. Relations fer et minéraux argileux.

3.3.1. Diffraction et analyse thermique différentielle.

3.3.2. Observations microscopiques.

4. DISCUSSION

4.1. Nature du fer responsable de la couleur rouge.

4.2. Nature du fer responsable de la couleur brun-jaune.

4.3. Méthodes d'étude de ces formes de fer.

5. CONCLUSIONS

BIBLIOGRAPHIE

1. INTRODUCTION

Nous avons réalisé depuis une dizaine d'années un certain nombre d'études concernant le fer dans les sols rouges et brun-jaunes méditerranéens (Lamouroux et Ségalen, 1969 ; Lamouroux, 1972 ; Lamouroux et Quantin, 1973 ; Quantin et Lamouroux, 1974).

Entre-autres, deux hypothèses ont été émises dans ces travaux : l'une concernant la nature des produits ferrugineux responsables de la couleur rouge de nombreux sols fersiallitiques, fins cristallites d'hématite ou préhématite ; l'autre concernant la transformation en goéthite des fins cristallites d'hématite au cours du « processus d'hydratation » provoquant l'apparition dans les sols d'une couleur brun-jaune.

L'utilisation récente de la spectrométrie Mössbauer dans l'étude du fer des sols nous permet de préciser la nature, la quantité, la localisation et le degré de substitution du fer dans les minéraux des sols. Son application à un certain nombre d'échantillons de sols fersiallitiques nous a permis de vérifier les hypothèses émises antérieurement et d'aller plus loin dans la caractérisation des formes du fer de ces sols.

2. MATÉRIAUX ET MÉTHODES

2.1. Les matériaux étudiés

On a extrait la fraction argileuse, comprise entre 0,5 et 2 μ , d'un sol rouge fersiallitique formé sur le karst libanais (n° 376) et de trois échantillons (LT 4 et 5, TU 150) de sols fersiallitiques polyphasés formés sur les colluvions argileuses plus ou moins gréseuses issues du flysch oligocène affleurant en Tunisie septentrionale.

2.1.1. Le sol rouge fersiallitique représente le profil caractéristique du sol rouge de Karst. C'est un sol très argileux (65 % d'une fraction inférieure à 2 μ et 25 % de 2 à 50 μ dont une partie en pseudo-particules) de couleur rouge (2,5 à 5 YR 3/4 sec et humide), et totalement décarbonaté.

Les déterminations analytiques ont été effectuées sur la fraction argile de 0,5 à 2 μ non traitée d'une part (376 R), et sur la même fraction après déferri-fication partielle par trois traitements à HCl 8N (376B) — Ces trois traitements ont permis de dissoudre la fraction de fer responsable de la couleur rouge, ainsi qu'une petite partie des autres formes de fer.

La comparaison de ces résultats avec ceux obtenus sur ces deux échantillons par spectrométrie Mössbauer nous permet de déterminer avec précision la nature, les dimensions et la localisation du fer qui colore en rouge ces sols.

2.1.2. LES SOLS FERSIALLITQUES POLYPHASÉS FORMÉS SUR COLLUVIONS ARGILO-GRÉSEUSES

Le matériau colluvial le plus ancien, reposant directement sur les argiles géologiques altérées jaunâtres, est très argileux (60 à 70 %), toujours fortement rubéfié. Il est recouvert d'une nappe colluviale argilo-gréseuse également rubéfiée, mais en voie

d'hydratation où la teinte ocre domine, et coiffé en surface de la nappe colluviale la plus récente, plus sableuse (contenant seulement 15 à 20 % d'argile), et non rubéfiée. La discontinuité créée par la différence texturale des matériaux colluviaux détermine sous certaines conditions de dégradation du couvert végétal naturel et de pente une forte hydromorphie de surface à pseudogley tandis qu'en profondeur une nappe à dynamique oblique plus lente provoque l'apparition d'un bariolage intense de l'horizon rubéfié allant parfois jusqu'au gley. L'ensemble du profil est actuellement nettement acide et évolue dans le sens hydromorphe (« amphigley perché »).

Dans ces sols hydromorphes des plages plus ou moins larges restent encore très rouges et très riches en fer représentant le milieu fersiallitique originel ; d'autres sont brun-jaunes transformées par départ d'une petite quantité de fer et représentent un milieu encore aéré et temporairement engorgé ; alors que les plages grises soumises à une forte réduction avec redistribution, sont très pauvres en fer.

Nous avons étudié la nature, les dimensions et la localisation du fer, d'une part dans les plages rouges (LT 5 et TU 150), d'autre part dans les plages brun-jaunes (LT 4).

Nous avons exclu de l'étude les plages grises qui ne contiennent que peu de fer.

Enfin notons que LT 4 et LT 5 représentent 2 prélèvements situés de part et d'autre d'une ligne très nette séparant deux larges plages rouges et brun-jaune, tandis que TU 150 appartient aux tâches rouges d'un horizon rubéfié à pseudo-gley profond d'un profil voisin.

Alors que dans le premier cas (376) nous avons « dérubié » artificiellement l'échantillon rouge, dans le cas de LT 4 c'est la nature qui a procédé au jaunissement du matériau.

2.2. Les méthodes d'étude

Notre but étant d'étudier le fer dans des cas bien précis de sols déjà très connus par ailleurs, nous avons soumis les échantillons à deux types d'analyses :

— Des analyses chimiques permettant de doser le fer total des échantillons et le fer responsable de la couleur rouge des sols, d'apprécier le comportement de ce fer soumis à la dissolution par l'acide chlorhydrique plus ou moins concentré (Méthode Ségalen) et par le dithionite de sodium (Méthode Deb).

— Des analyses physiques : la diffractométrie X et l'analyse thermique différentielle, permettent de connaître le support minéral des sesquioxides de fer, et en particulier les minéraux argileux et d'en suivre l'évolution au cours des différents traitements chimiques. Enfin la spectrométrie Mössbauer qui justifie cette note va être précisément exposée.

Les ressources analytiques de la spectrométrie Mössbauer sont maintenant bien connues (C. Janot, 1972) et l'application de cette méthode à l'étude de matériaux argileux (C. Janot, H. Gibert et C. Tobias, 1973) permet notamment un dosage quantitatif des phases ferrifères en présence : fraction du fer sous formes d'oxydes, sous forme d'hydroxydes, sous forme d'ions de substitution dans l'argile elle-même. L'expérience montre en effet que les différents composés du fer attendus ici peuvent être identifiés à partir des caractéristiques suivantes de leurs spectres Mössbauer :

a. L'hématite ou α -Fe₂O₃ donne normalement un spectre à six pics à la température ambiante correspondant à un champ interne H_i = 515 kOe, un effet quadripolaire $2\varepsilon = -0,17$ mm/s et un déplacement isomérique $\delta = 0,42$ mm/s par rapport au fer métallique. Pour les formes substituées du type (Fe_{1-x}M_x)₂O₃, le champ interne H_i décroît quasi-linéairement en fonction de x, dont on peut ainsi obtenir une mesure (C. Janot et H. Gibert, 1970).

Lorsque l'oxyde est sous la forme de très petites particules ayant un comportement superparamagnétique, le spectre est alors un doublet ou un sextuplet respectivement au-dessus et en-dessous de la température de blocage des moments magnétiques. La détermination par effet Mössbauer de cette température de blocage T_B conduit à une mesure de la taille moyenne des particules par la relation :

$$K \bar{V} = k T_B$$

(où \bar{V} est le volume moyen des particules et K la constante d'anisotropie du matériau typiquement de l'ordre de 10⁵ J . m⁻³). Une analyse fine du profil des raies à basse température permet aussi de décrire la distribution de taille des particules. Pour α -Fe₂O₃, le blocage intervient au voisinage de la température ambiante pour des particules sphériques de diamètres voisins de 80 Å à 100 Å, et vers 85° K pour un diamètre de l'ordre de 30 Å à 40 Å.

b. La goethite ou α -FeOOH se différencie facilement de l'hématite par la forme du spectre qui corres-

point à un champ plus faible et inhomogène en général ($H_1 = 280$ à 390 kOe) avec $2\varepsilon = -0,30$ mm/s et $\delta = 0,40$ mm/s. La substitution de Al par un métal étranger produit les mêmes effets (réduction de H_1) que pour l'oxyde, mais du fait de l'inhomogénéité de H_1 , les résultats expérimentaux sont généralement moins directement interprétables.

L'anisotropie magnétique étant ici plus faible ($K \approx 5 \cdot 10^3$ J. m⁻³), le superparamagnétisme se manifeste pour des particules relativement plus grosses que pour l'oxyde (environ 250 Å et 90 Å respectivement à la température ambiante et à 85° K).

c. La présence de composés ferreux Fe^{2+} est facilement mise en évidence grâce aux valeurs typiques de l'effet quadripolaire et du déplacement isomérique (2ε et δ de l'ordre de 1 à 2 mm/s, ou plus).

d. Le fer substitué à Al ou Si dans les feuillets aluminosiliceux des argiles est plus difficile à caractériser. En sites octaédriques, le fer doit donner comme dans la gibbsite $Al(OH)_3$, un doublet élargi et symétrique ($2\varepsilon \approx 0,50$ mm/s ; $\delta \approx 0,35$ mm/s) très sensiblement modifié par un chauffage vers 500-600 °C ($2\varepsilon \approx 1,4$ mm/s ; $\delta = 0,40$ mm/s ; doublement des largeurs de raies Γ).

En sites tétraédriques, la nécessaire association du fer avec une lacune de charge se traduit par un abaissement du déplacement isomérique ($\delta \approx 0$ mm/s) et une augmentation de l'effet quadripolaire ($2\varepsilon \approx 0,60$ à $0,90$ mm/s).

Dans les deux cas, les doublets obtenus par spectrométrie Mössbauer sont facilement identifiables et ne se transforment pas en sextuplets par abaissement de la température, ce qui permet de distinguer sans ambiguïté cette fraction du fer des éventuels oxydes ou hydroxydes superparamagnétiques.

Ainsi, la comparaison des spectres Mössbauer obtenus à différentes températures, ou après différents traitements thermiques, permet de caractériser complètement et sélectivement le fer présent dans le minéral.

3. RÉSULTATS OBTENUS

3.1. Données générales sur le fer des échantillons étudiés

3.1.1. LA COULEUR

La couleur rouge des sols est due à une forme de fer facilement dissoute par des réactifs chimiques.

En effet, après déferrification partielle par HCl 8N (trois extractions) l'échantillon 376 B a perdu 4,5 % de Fe_2O_3 et sa couleur tend vers le brun-jaunâtre (tabl. I).

Dans la nature cette forme de fer est souvent transformée en un produit brun-jaune (10 YR) du fait d'un ralentissement du drainage dans le sol.

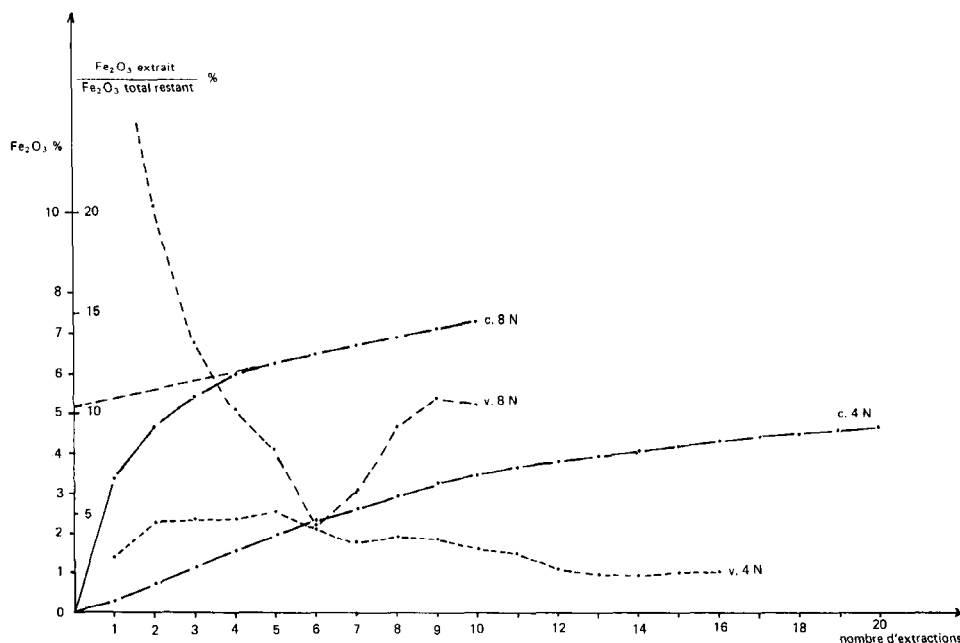
3.1.2. DÉTERMINATION CHIMIQUE DES DIFFÉRENTES FORMES DE FER

Sur le tableau I nous avons présenté les résultats de fer total (Acide chlorhydrique concentré et chaud), de fer dit libre, c'est-à-dire qui n'entre pas dans des structures silicatées et une forme de fer dite facilement extractible par la méthode cinétique de Ségalen. Cette forme de fer facilement extraite par l'acide chlorhydrique ne représente qu'une partie du fer

TABLEAU I

Couleur et résultats d'analyses chimiques du fer en Fe_2O_3 %

Echantillons	Couleur		Fer total %	Fer libre DEB %	F.F.E. % avec HCl 8N (Segalen)	Fe_2O_3 t- Fe_2O_3 l
	Sec	Humide				
376 R	5 YR 4/6	5 YR 4/6	11,00	6,80	5,2	4,20
376 B	7,5 à 10 YR 5/4	7,5 à 10 YR 4/4	6,50	2,60	—	3,90
LT 5	2,5 à 5 YR 5/6	2,5 à 4 YR 5/6	8,50	6,56	5,4	1,94
LT 4	10 YR 6/6	10 YR 5/6	7,35	5,41	3,6	1,94
TU 150	2,5 YR 5/6	2,5 YR 4/6	8,86	4,40	3,4	4,46

FIG. 1. — Echantillon 376 R (0,5 à 2 μ).

c = courbe cumulative de dissolution du fer par HCl 8 N et 4 N.
 v = courbe cinétique de dissolution du fer par HCl 8 N et 4 N.

libre. Elle est souvent responsable de la couleur rouge des sols et a vis-à-vis de leurs propriétés un comportement différent des formes de fer plus difficilement dissoutes (Quantin et Lamouroux, 1974). Comme dans ces échantillons il n'y a pas ou très peu de minéraux primaires autres que le quartz, la différence ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \text{ t} - \text{Fe}_2\text{O}_3 \text{ l}$) doit représenter le fer inclus dans les réseaux des minéraux argileux.

a. Courbes cumulatives de dissolution

Les courbes cumulatives (C) des figures 1 à 3 mettent en évidence le comportement du fer soumis à une dissolution cinétique par HCl 8N et 4N.

- 376 R : avec HCl 8N la courbe présente une branche ascendante jusqu'à la 4^e extraction, puis un palier à faible pente permettant de déduire les taux de fer dit facilement extractible (5,2 % de F.F.E.); avec HCl 4N la courbe est progressivement ascendante, mais aucun palier ne se dégage nettement.
- LT 4 (jaune), LT 5 (rouge) et TU 150
 Avec HCl 8N la courbe est brutalement ascendante dans le cas de l'échantillon rouge LT 5 et nous relevons 5,4 % de F.F.E.
 Avec TU 150 le type de courbe est le même et donne 3,4 % de F.F.E.

Pour le sol jaune LT 4, la pente ascendante est plus faible, mais on peut tout de même évaluer à 3,6 % le « fer facilement extractible ».

Avec HCl 4N, la dissolution du fer est plus lente surtout pour le sol jaune et aucun palier ne se dégage.

b. Courbes cinétiques de dissolution

Les courbes cinétiques des figures 1 à 3 représentent l'évolution de la vitesse de dissolution du fer au cours des extractions successives.

Elles sont plus explicites que les courbes cumulatives :

- 376 R : la vitesse de dissolution du fer par HCl 8N décroît rapidement pour remonter après la 6^e extraction, tandis qu'avec HCl 4N elle augmente doucement jusqu'à la 8^e extraction pour diminuer ensuite.
- LT 5 et LT 4 : même type de courbe pour les 2 échantillons.
 Avec HCl 8N nous obtenons un palier au cours des 2 ou 3 premières extractions, une forte décroissance jusqu'à la 6^e extraction, suivie d'un palier.
 Avec HCl 4N, la vitesse de dissolution augmente jusqu'à la 4^e extraction, pour décroître ensuite.
- TU 150 : la courbe de vitesse de dissolution avec HCl 8N est du même type que les précédentes, mais le palier est moins net au départ.

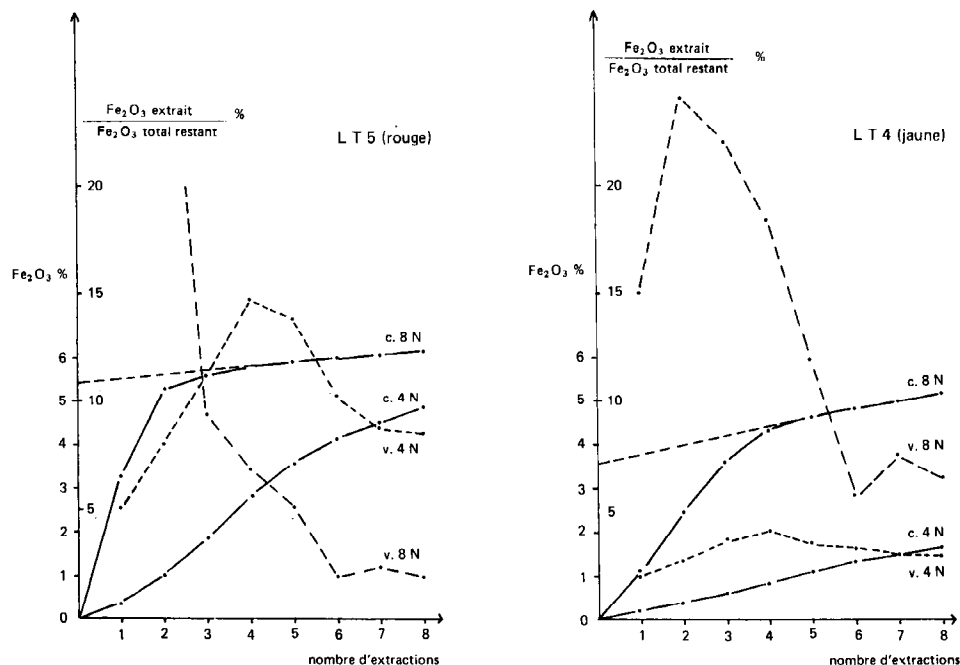


FIG. 2. — Echantillons LT₅ et LT₄.

c = courbe cumulative de dissolution du fer par HCl 8 N et 4 N.
v = courbe cinétique de dissolution du fer par HCl 8 N et 4 N.

3.2. Caractérisation du fer par spectrométrie Mössbauer

Ainsi qu'il a été expliqué en 2-2, les spectres Mössbauer des différents échantillons ont été réalisés à température variable. Les principaux résultats peuvent être résumés comme suit :

3.2.1. ECHANTILLON 376 R

Les spectres correspondant aux températures 80 K et 300 K sont représentés à la figure 4. Ils peuvent être considérés comme typiques de la série d'échantillons observés ici.

A 300 K, l'essentiel du fer apparaît dans une composante centrale interne (75 % de l'aire totale). A 80°K, cette composante centrale est réduite à un doublet ($2\varepsilon = 0,55$ mm/s ; $\delta = 0,40$ mm/s) d'intensité relative égale à 36 % qui correspond à la fraction du fer engagée en substitution octaédrique dans le réseau de l'argile.

La réduction de la composante centrale lorsqu'on passe de 300 K à 80 K, soit 39 % du fer total qui viennent enrichir le sextuplet, correspond à un oxyde de fer en fines particules ($d \leq 80-100$ Å). Le reste du fer, soit 25 % du fer total, apparaît déjà sous forme d'un sextuplet à 300 K, et peut être attribué ($H_1 = 517^\circ$ K à 80 K) à un oxyde de fer que l'on qualifiera de massif ($d \geq 100$ Å).

On remarquera l'allure très dissymétrique des pics du sextuplet, la distribution du champ interne vers les faibles valeurs (pente plus douce vers le centre du spectre) traduisant en fait une large distribution de la taille des particules autour de la valeur moyenne. La réduction du champ moyen vient d'une substitution importante du fer de l'oxyde par d'autres éléments métalliques du type M^{3+} ; il s'agit peut-être de Al^{3+} , ce qui correspondrait alors à un composé de formule $(Fe_{1-0,2}Al_{0,2})_2O_3$.

Notons que l'analyse chimique (38 %) et l'effet Mössbauer (36 %) conduisent à des résultats très voisins en ce qui concerne la fraction du fer située dans un réseau de silicate.

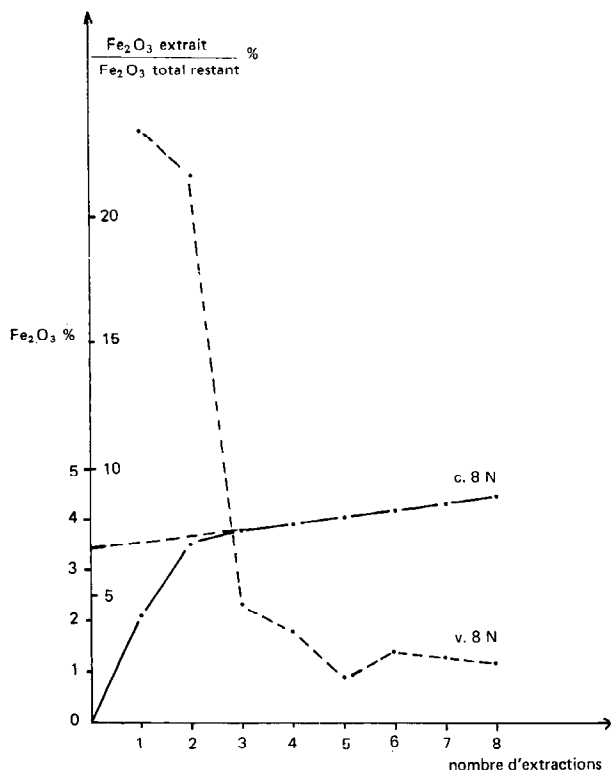


FIG. 3. — Echantillon TU 150.
 c = courbe cumulative de dissolution du fer par HCl 8 N
 v = courbe cinétique de dissolution du fer par HCl 8 N.

3.2.2. ECHANTILLON 376 B

L'analyse est très voisine et conduit aux résultats suivants :

- 64 % du fer total dans le réseau des aluminosilicates (60 % prévu par analyse chimique) ;
- 36 % du fer total sous forme d'un oxyde mixte ($Fe_{1-x}M_x)_2O_3$ en petites particules ($d < 80-100 \text{ \AA}$) avec une large distribution de taille autour de la valeur moyenne.

3.2.3. ECHANTILLONS LT 4 ET LT 5

Les spectres obtenus sont encore d'allure voisine de ceux présentés à la figure 6. En particulier pour LT 5, le bilan analytique s'établit ainsi : 25 % du fer total en substitution dans l'argile (23 % prévus par analyse chimique) et le reste sous forme de Fe_2O_3 substitué comme les échantillons 376 (56 % en oxyde

« massif » ; 19 % en petites particules $d \leq 80-100 \text{ \AA}$).

Pour LT 4, la principale différence vient de la présence abondante (72 % du fer total) d'un composé hydraté du fer, dont les caractéristiques Mössbauer sont proches de celles de $FeOOH$ en petites particules ($d \leq 250 \text{ \AA}$), le reste (28 % du fer total) se trouvant dans les sites octaédriques des silicates (26 % prévus par analyse chimique).

3.2.4. ECHANTILLON TU 150

Pour cet échantillon, le sextuplet Mössbauer est assez nettement résolu en deux composantes correspondant respectivement à la présence d'un oxyde (33 % du fer total) et d'un hydroxyde (16 %) ; le reste donne lieu à une composante centrale à basse température (51 % du fer total) et est dû au fer en site octaédrique dans les silicates (50 % prévus par l'analyse chimique).

Les tableaux II et III présentent l'ensemble de ces données expérimentales qui mettent en évidence des teneurs relativement importantes de fer en substitution dans les réseaux des minéraux argileux. Cette substitution se fait en site octaédrique et peut intéresser de 25 à 50 % du fer total de l'échantillon.

TABLEAU II

Résultats de l'analyse par spectrométrie Mössbauer en % de fer total

Echantillons	Fer substitué dans un réseau de silicate	Oxydes de fer		Hydroxydes de fer petites particules
		« massifs »	petites particules	
376 R	36	25	39	0
376 B	64	0	36	0
LT 5	25	56	19	0
LT 4	28	0	0	72
TU 150	51	33		16

Les formes libres du fer sont donc uniquement des oxydes de fer, de l'hématite, dans les échantillons 376 et LT 5, associés à un peu d'hydroxyde dans l'échantillon TU 150. Ces oxydes de fer présentent la particularité d'être assez fortement substitués. La goethite (pas de lepidocrocite aux rayons X) est l'hydroxyde représentant la seule forme de fer libre dans l'échantillon jaune LT 4 et elle s'associe en petite quantité aux oxydes dans l'échantillon TU 150. Une fraction importante des oxydes ou hydroxydes existe sous forme de particules relativement fines.

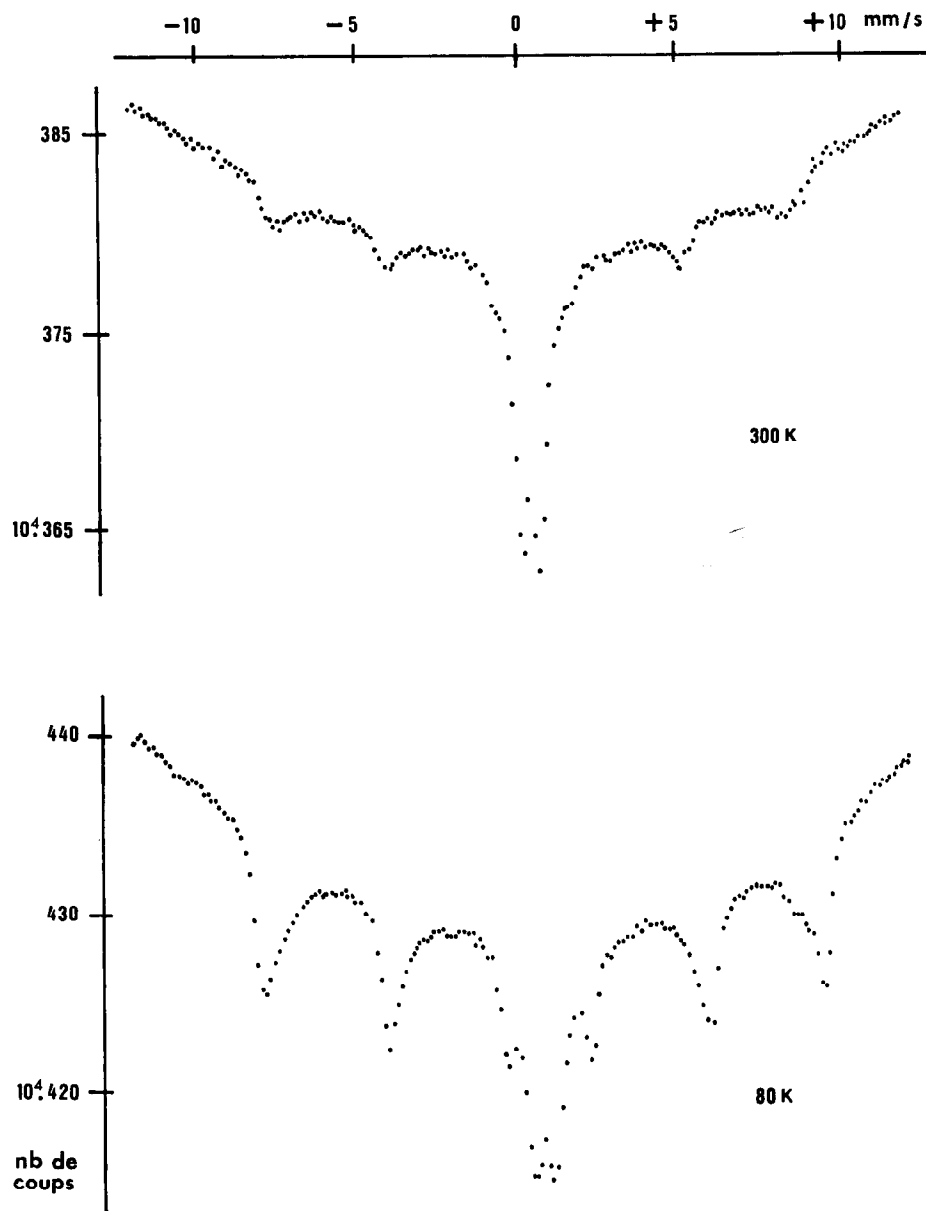


FIG. 4. — Echantillon 376 R : spectres obtenus par spectrométrie Mössbauer aux températures 80 K et 300 K.

TABLEAU III

Répartition des différentes formes de fer en % de l'échantillon total séché à 105 °C

Echantillon	Fe ₂ O ₃ total % de l'échantillon	Spectrométrie Mössbauer				Fe ₂ O ₃ restant après traitement DEB	
		Fe ₂ O ₃ dans le réseau	Hydroxydes	Oxydes		en % de l'échantillon	en % du Fe ₂ O ₃ total
				> 100 Å	< 80 à 100 Å		
376 R	11,00	3,96	0	2,64	4,40	4,20	38
376 B	6,50	4,16	0	0	2,34	3,90	60
LT 5	8,50	2,12	0	4,76	1,62	1,94	23
LT 4	7,35	2,06	5,29	0	0	1,94	26
TU 150	8,86	4,52	1,42		2,92	4,46	50

3.3. Relations fer et minéraux argileux

La spectrométrie Mössbauer a permis de mettre en évidence et d'apprécier les quantités de fer présent à l'état ferrique dans les octaèdres des minéraux argileux. Le reste du fer est sous forme libre dans les sols, mais plus ou moins lié aux minéraux argileux.

Les études chimiques et physiques effectuées sur les formes du fer nous conduisent à déterminer la nature des minéraux argileux des échantillons traités, à contrôler leur comportement au cours des traitements chimiques et à tenter de mettre en évidence certaines relations entre les formes de fer et les minéraux argileux.

3.3.1. DIFFRACTOMÉTRIE ET ANALYSE THERMIQUE DIFFÉRENTIELLE

Dans les trois types d'échantillons étudiés les minéraux argileux sont essentiellement des minéraux 2/1 :

— interstratifiés illite-montmorillonite et illite-vermiculite avec des traces de kaolinite pour 376 R et B ;

— montmorillonite et un peu de kaolinite pour LT 4, LT 5 et TU 150.

Le fer, bien que décelable sur les diagrammes X, reste très difficile à déterminer qualitativement et quantitativement. Par contre, la courbe ATD met en évidence une petite quantité de goethite dans l'échantillon LT 4 (pic endo à 320 °C). Les traitements chimiques n'affectent pas ou très peu les minéraux argileux des échantillons utilisés. Bien au contraire les minéraux 2/1, difficiles à mettre en évidence sur

les échantillons naturels non traités, se dégagent après certains traitements déferrifiants :

376 R : après déferrification au dithionite de sodium ;

LT 4 et LT 5 : après déferrification à l'oxalate d'ammonium (et U.V.) ;

TU 150 : après déferrification à HCl 8N.

Dans aucun cas les traitements au chlorure de calcium n'ont amélioré les diagrammes des échantillons naturels. Il est d'ailleurs signalé dans différents travaux (Sieffermann, 1973 ; Quantin *et al.*, 1976) que le fer sous ses formes oxydées ou hydroxylées peut gêner la manifestation des pics des minéraux argileux, pour les petits angles.

3.3.2. OBSERVATIONS MICROSCOPIQUES

Au microscope polarisant sur des lames minces d'échantillons de sol non perturbés on peut observer :

— dans les parties rouges, bien drainées (376 R, LT 5), une étroite association entre le fer et les minéraux argileux. Ces deux constituants se suivent intimement dans leurs déplacements, en particulier au cours des mouvements de brassage que subit le plasma soumis aux alternances d'humectation et de dessiccation ;

— dans les parties brunes, à drainage ralenti (LT 4), une certaine individualisation du fer en amas bruns opaques ;

— dans les parties grises, mal drainées, la disparition presque complète du fer, alors que l'argile n'est pratiquement pas entraînée.

Au microscope électronique à transmission (photogr. 1 et 2), seules des images d'amas de fins granules d'hématite ou de petits fuseaux de goethite apparaissent dissociées des particules argileuses. En fait, quand il y a association entre ces deux constituants les images sont opaques et difficiles à observer et quand les amas sont isolés on peut les observer, mais la microdiffraction montre toujours les diagrammes d'un minéral 2/1. La microdiffraction est très difficile à réaliser sur des minéraux de quelques dizaines d'Ångströms et il semble bien que ces minéraux très fins reposent sur une trame phylliteuse, pas toujours visible sous les granules ou les fuseaux de fer.

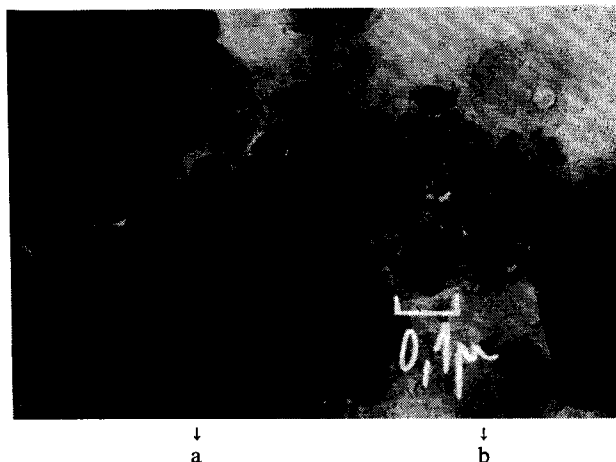


PHOTO 1. — Observations au microscope électronique à transmission. Echantillon L T 4 - Microscopie électronique, G : 100.000 - Fuseaux de Goethique à gauche (a). Baguettes formées de grains noirs préfigurant des fuseaux à droite (b).



PHOTO 2. — Observations au microscope électronique à transmission. Echantillon L T 5 - Microscopie électronique, G : 120.000 - Amas de grains noirs d'hématite.

4. DISCUSSION

L'emploi de la spectrométrie Mössbauer dans les études du fer des sols nous apporte un certain nombre d'éléments nouveaux, et la vérification de certaines hypothèses que nous avons émises concernant le fer dans les sols fersiallitiques du Liban (Lamouroux, 1972).

4.1. Nature du fer responsable de la couleur rouge des sols

Si nous comparons les données du tableau III relatives aux échantillons 376 R et 376 B, nous constatons que la fraction de fer responsable de la couleur rouge de ce sol est essentiellement constituée d'oxydes. En fait, il s'agit d'hématite dont les cristallites les plus gros ($> 100 \text{ \AA}$) ou du moins les plus massifs ont été préférentiellement dissous par HCl 8N. Ceci irait à l'encontre des lois de la dissolution. Mais on peut émettre l'hypothèse suivante : ces cristallites, les plus gros et les plus rouges recouvrent la partie externe des minéraux argileux et sont les premiers atteints par la dissolution, en outre leur degré de substitution peut faire varier la vitesse de dissolution. Les cristallites les plus fins ($< 100 \text{ \AA}$) constituent en grande partie des couches sous-jacentes, plus étroitement liées à ces minéraux, donc difficilement accessibles à la dissolution.

Bien que substituées dans environ 20 % de leurs sites, les cristallites externes croîtraient davantage que ceux plus étroitement liés aux minéraux argileux qui de ce fait seraient davantage contrariés dans leur croissance.

4.2. Nature du fer responsable de la couleur brun-jaune

Par des déterminations physiques diffractométrie X et analyse thermique différentielle, nous avons montré (Lamouroux, 1972) que la couleur brun-jaune était liée à la présence de goethite. La spectrométrie Mössbauer confirme de façon indiscutable qu'il s'agit exclusivement de goethite dans le cas de l'échantillon LT 4. Notons que la plage jaune (LT 4), a perdu un peu de fer (1,15 %), par rapport à la plage rouge voisine (LT 5). Tandis qu'un peu de goethite apparaît dans les taches rouges d'un horizon hydromorphe (TU 150) à taches rouges, brunes et grises. D'après les analyses physiques et chimiques et les observa-

tions au microscope polarisant, il apparaît que cet horizon est en cours de transformation sous l'effet de l'hydromorphie : le fer disparaît des taches grises, en partie des taches brunes qui se formeraient aux dépens des taches rouges.

Parallèlement à un départ de fer, probablement à l'état ferreux dans un milieu périodiquement hydromorphe, se produit une transformation de l'hématite en goéthite. Cette transformation pourrait se faire comme nous l'avions proposée (Lamouroux, 1972) après dissolution de l'hématite et néoformation de goéthite. En fait la présence, dans presque tous les cas, de taches brun-jaunes entre les taches rouges et les taches grises, ou de taches rouges et jaunes juxtaposées, fait penser à un passage direct de l'hématite à la goéthite sans qu'il y ait dissolution préalable. Cette hypothèse paraît bien être confirmée par l'image suivante de l'échantillon LT 4, obtenue au microscope électronique (photogr. 1).

Sur la gauche de la photo une première masse sombre est constituée de fuseaux de goéthite entrecroisés, de 1 à 2/10 de micron. Immédiatement à droite, un deuxième amas plus clair est formé d'un assemblage de baguettes de 1/10 de micron et moins, préfigurant les fuseaux de goéthite. Or ces baguettes sont elles-mêmes constituées de petits grains noirs de 10 à 100 Å que nous avons souvent reconnus dans les sols rouges fersiallitiques et qualifiés de cristallites de préhématite. Nous observons bien ces grains noirs en amas non organisés dans l'échantillon LT 5 dont le fer est exclusivement sous forme d'hématite (photogr. 2).

D'après la photographie 1 il pourrait s'agir d'une formation actuelle de fuseaux de goéthite à partir de très fins cristallites d'hématite. Ce serait dans ce cas une transformation du même type, mais inverse (goéthite → hématite) de celle décrite par L.M. Bresson (1974) dans des formations rubéfiées sur matériau fluvioglaciale calcaire du Jura. Hydratation et déshydratation α FeOOH \rightleftharpoons α Fe₂O₃ pourraient se produire dans des conditions de milieu bien déterminées sans qu'il y ait dissolution obligatoire des oxydes ou hydroxydes, mais après une très fine fragmentation de ces constituants comme l'a proposé L.M. Bresson (1974-1976). En réalité nous sommes dans l'ignorance complète de ce qui se passe au niveau de la structure du minéral. Pourquoi n'aurions-nous pas désorganisation partielle de la structure du minéral donnée accompagnée d'une réorganisation selon une nouvelle structure ? Fragmentation et dissolution agiraient simultanément et ces deux hypothèses émises se rejoindraient.

4.3. Méthode d'étude de ces formes de fer

Si la spectrométrie Mössbauer reste une méthode de base permettant de connaître la nature, la quantité, la localisation et le degré de substitution des sesquioxides de fer, il paraît possible par les méthodes chimiques de dissolution cinétique d'avoir une estimation correcte de certains de ces paramètres.

En raisonnant sur ces cinq échantillons (mais d'ores et déjà nous disposons d'autres résultats qui semblent confirmer ceux-ci), nous obtenons une excellente correspondance entre les pourcentages de fer (calculés en Fe₂O₃) inclus dans les octaèdres des silicates argileux déterminés par spectrométrie Mössbauer d'une part et calculés après trois extractions par le dithionite de sodium (Méthode Deb) d'autre part.

Les courbes cumulatives et cinétiques de dissolution du fer (fig. 1 à 3 ; tabl. I) mettent en évidence :

— la nature cristalline des sesquioxides de fer présents en utilisant HCl 4N, ce que nous avons déjà montré (Quantin et Lamouroux, 1974) ;

— une forme de fer facilement extractible (F.F.E.) par dissolution à HCl 8N.

Dans le cas des sols rouges fersiallitiques, la plus grande partie des oxydes de fer libre est sous forme facilement extractible à HCl 8N. Cette forme qualifiée de massive (plus de 100 Å) est responsable de la couleur rouge et constituerait un cortex externe enveloppant les minéraux argileux. Un petit pourcentage d'oxydes de taille inférieure à 100 Å peut subsister, lié aux surfaces argileuses dont la couleur reste brun-jaunâtre.

Dans le cas des sols brun-jaunes ou sols bruns hydratés (Lamouroux, 1972) les quantités de « fer facilement extractible » sont le plus souvent très faibles, mais ce n'est pas une règle, car nous avons montré (Quantin et Lamouroux, 1974) que des produits fraîchement cristallisés se dissolvaient très facilement qu'ils soient oxydes ou hydroxydes. Ainsi le fait qu'une partie des hydroxydes de LT 4 soit facilement extractibles (tabl. I : 3,6 %) montrerait que la brunification ou « hydratation » (1) est un processus relativement récent, comme d'ailleurs nous le laissons

(1) Le terme « hydratation » a été proposé (Lamouroux, 1968 ; Lamouroux, 1972) pour désigner un processus de pédogenèse provoqué par un excès d'eau favorisant un certain nombre de transformations, notamment celle de la couleur rouge du sol en une couleur jaune.

supposer l'observation au microscope électronique (fig. 5, fotogr. 1).

Si la couleur rouge ou jaune est un bon critère d'appréciation qualitative de la nature des sesquioxydes, l'estimation quantitative demeure difficile, compte tenu des quantités relativement faibles de fer libre. Dans le cas de mélange d'oxydes et d'hydroxydes, la spectrométrie Mössbauer reste la meilleure méthode d'analyse.

Enfin par la dissolution cinétique il est possible de se rendre compte si les sesquioxydes de fer sont partiellement substitués par de l'aluminium, en établissant, après chaque extraction, les rapports Al_2O_3/Fe_2O_3 , mais dans ce cas encore pour obtenir des estimations quantitatives nous devons avoir recours à la spectrométrie Mössbauer.

5. CONCLUSIONS

La couleur rouge des sols fersiallitiques est due à des oxydes de fer très fins, cristallites d'hématite par-

tiellement substitués par Al^{+++} et recouvrant les minéraux argileux.

Ces fins cristallites d'hématite se transforment, en milieux mal drainés, en cristaux de goethite de couleur jaune, conférant au « sol brun hydraté » certains caractères et propriétés physiques fondamentalement différentes de celles du sol rouge bien drainé (Lamouroux, 1972). Le processus d'hydratation consisterait donc, dans un milieu à drainage ralenti, en un passage de très fins granules d'hématite en fuseaux de goethite.

La spectrométrie Mössbauer est une technique de base permettant d'apprécier la nature, la localisation, la taille et le degré de substitution des sesquioxydes de fer des sols. Il est cependant possible par une technique chimique plus simple et moins onéreuse de dissolution cinétique de faire une estimation approchée de certains de ces divers paramètres.

Manuscrit reçu au Service des Publications le 3 juin 1977.

BIBLIOGRAPHIE

- BRESSON (L.M.), 1974. — Rubéfaction récente des sols en climat tempéré humide. Séquence évolutive sur fluvio-glaciaire calcaire dans le Jura méridional (étude de microscopie intégrée). Thèse 3^e cycle, Université Paris VI, 197 p.
- BRESSON (L.M.), 1976. — Rubéfaction récente des sols sous climat tempéré humide. *Sc. du Sol*, 1976, n° 1 : 3-22.
- JANOT (Ch.) et GIBERT (H.), 1970. — *Bull. Soc. fr. Min. Crist.*, n° 93, 213 p.
- JANOT (Ch.), 1972. — L'effet Mössbauer et ses applications. Paris, Masson et Cie Ed.
- JANOT (Ch.), GIBERT (H.) et Tobias (Ch.), 1973. — Caractérisation de kaolinites ferrifères par spectrométrie Mössbauer. *Bull. Soc. fr. Minéral. Cristallogr.*, n° 96 : 281-291.
- LAMOUREUX (M.), 1968. — Les sols bruns méditerranéens et les sols rouges partiellement brunifiés du Liban. *Cah. ORSTOM, sér. Pédol.*, vol. VI, n° 1 : 63-93.
- LAMOUREUX (M.) et SEGALIN (P.), 1969. — Etude comparée des produits ferrugineux dans les sols rouges et bruns méditerranéens du Liban. *Sc. du Sol*, n° 1 : 63-75.
- LAMOUREUX (M.), 1972. — Etude des sols formés sur roches carbonatées. Pédogenèse fersiallitique au Liban. *Mém. ORSTOM*, n° 56, Paris, 266 p.
- LAMOUREUX (M.) et QUANTIN (P.), 1973. — Utilisation de courbes de vitesse de dissolution dans la méthode cinétique de Ségalen. *Cah. ORSTOM, sér. Pédol.*, XI, n° 1 : 3-14.
- QUANTIN (P.) et LAMOUREUX (M.), 1974. — Adaptation de la méthode cinétique de Ségalen à la détermination des constituants minéraux de sols variés. *Cah. ORSTOM, sér. Pédol.*, XII, n° 1 : 13-46.
- QUANTIN (P.), BADANT-TRAUTH (D.) et WEBER (F.), 1976. — Mise en évidence de minéraux secondaires, argiles et hydroxydes, dans les andosols des Nouvelles-Hébrides, après la déferrification par la méthode de Endredy. *Bull. Groupe franc. Argiles*, t. XXVII : 51-67.
- SEGALIN (P.), 1968. — Note sur une méthode de détermination des produits minéraux amorphes dans certains sols tropicaux à hydroxydes. *Cah. ORSTOM, sér. Pédol.*, vol. VI, n° 1 : 105-125.
- SIEFFERMANN (G.), 1973. — Les sols de quelques régions volcaniques du Cameroun. Thèse Sci., Strasbourg, 1969 et *Mém. ORSTOM*, n° 66, 183 p.