

Cah. O.R.S.T.O.M., sér. Pédol., vol. VII, n° 3, 1969.

LE FER, LE MANGANÈSE, L'ALUMINIUM ET LA SILICE FACILEMENT EXTRACTIBLES DANS LES SOLS TROPICAUX A SESQUIOXYDES

par P. SEGALEN* et J. N. LEAL SILVA**

avec la collaboration technique de F. ROBIN*

RÉSUMÉ

Dans la recherche des formes sous lesquelles se trouvent le fer, l'aluminium et le manganèse des sols à sesquioxydes, tropicaux et méditerranéens, on a essayé de voir s'il existait, dans certaines catégories de sols, des formes faciles à déplacer. Des réactifs doux : neutre (chlorure de potassium normal) et diversement acides et tamponnés (acétate d'ammonium à pH variable), ont été appliqués à une très large gamme de sols. La solution la plus efficace a été l'acétate d'ammonium normal à pH 4,0.

Dans aucun des sols étudiés, le fer n'a paru être susceptible d'une mobilité particulière. Les quantités extraites demeurent toujours très faibles, quel que soit le sol. Les quantités de manganèse dissoutes par le réactif sont modestes mais apparaissent liées à l'acidité du réactif, ce qui n'est pas le cas pour le fer. Les teneurs en aluminium extrait, par contre, sont assez élevées et sont proportionnelles aux teneurs en éléments fins du sol, les sols à montmorillonite fournissant plus d'alumine que ceux à kaolinite. La silice est libérée en quantité appréciable mais nettement moindre que l'alumine. L'attaque de la couche octaédrique est donc plus efficace que celle de la couche tétraédrique.

Par conséquent, le fer à l'état trivalent s'est montré très peu susceptible de déplacements sous l'action des réactifs utilisés. On est amené à penser que, dans les conditions naturelles où les solutions sont encore plus diluées, le fer ne doit pas être facile à déplacer sans l'aide de solutions complexantes ou sans abaissement du potentiel de redox. Les minéraux argileux sont, par contre, très sensibles aux réactifs utilisés, avec une libération importante d'alumine et de silice. On peut se demander si, dans la nature, cette attaque des minéraux argileux n'est pas susceptible d'expliquer certaines particularités de profils de sols.

* S.S.C. de l'ORSTOM Bondy.

** Anciennement stagiaire au laboratoire de pédologie des S.S.C. ; actuellement Colegio de Post-Graduados, Chapingo (Mex.), Mexique.

*** Ce travail a été effectué avec une aide de la D.G.R.S.T.

SUMMARY

The forms which exist, in sesquioxidic tropical and mediterranean soils, for aluminium, iron and manganese, from which these metals could be easily displaced, have been investigated.

Different mild solutions have been tried e.g. normal potassium chlorid, ammonium acetate buffered at various pH ranging from 7.0 to 3.0. The most efficient one appears to be normal ammonium acetate buffered at pH 4.0.

In any of the soils under trial, iron does not seem to be easily displaced. The extracted quantities are always very small, whichever the soil tested. The quantities of manganese dissolved are always small but directly related to the acidity of the extractant, which is not so for iron. The aluminium extracted is always rather high and directly related to the content of clay and silt ; montmorillonitic soils yield much more aluminium than kaolinitic ones. Silica is liberated in appreciable amounts but much less than alumina ; the attack of the octahedral layer is probably much more severe than that of the tetrahedral one.

So, as far these soils are concerned, the mobility of iron appears negligible ; clay minerals seem to suffer attack very easily and yield silica and alumina. This might explain some peculiarities of profiles developed under tropical conditions.

PLAN

INTRODUCTION

1. REVUE DE LA LITTÉRATURE : LES DIFFÉRENTES SOURCES DES ÉLÉMENTS MÉTALLIQUES DU SOL

- 1.1. Les ions
- 1.2. Les ions hydroxylés, polymérisés
- 1.3. Les oxydes et hydroxydes cristallisés et amorphes
- 1.4. Les minéraux primaires
- 1.5. Les modes de déplacements

2. LES MÉTHODES DE DOSAGE DES ÉLÉMENTS ÉTUDIÉS

- 2.1. Le fer
- 2.2. Le manganèse
- 2.3. L'aluminium
- 2.4. La silice

3. CHOIX D'UNE TECHNIQUE D'EXTRACTION

- 3.1. Extraction à l'acétate d'ammonium
- 3.2. Extraction au chlorure de potassium

4. EXTRACTION DE SILICE, ALUMINIUM, FER ET MANGANÈSE DE PROFILS DE SOLS A SESQUIOXYDES

- 4.1. Matériel et méthodes
- 4.2. Résultats obtenus
 - 4.2.1. Sols ferrallitiques
 - 4.2.2. Sols ferrugineux tropicaux
 - 4.2.3. Sols méditerranéens

5. DISCUSSION ET CONCLUSION

- 5.1. Réactifs utilisés
- 5.2. Les produits extraits
- 5.3. Intérêt scientifique des résultats

6. BIBLIOGRAPHIE

INTRODUCTION

L'observation, sur le terrain, des sols à hydroxydes des régions inter-tropicale et méditerranéenne apprend que certains éléments majeurs des sols sont susceptibles de déplacements, souvent à distance appréciable. Les travaux de D'HOORE (1954), MAIGNIEN (1958) ont montré que le fer était celui qui pouvait migrer le mieux et le plus loin. L'aluminium est lui aussi susceptible de concentrations locales et LACROIX (1923) en a décrit de fort variées. Récemment, des chercheurs américains, ALEXANDER, HESTON et ILER (1954), et japonais, OKAMOTO, OKURA et GOTO (1957), ont montré que la silice était, par sa seule solubilité dans une gamme de pH étendue, susceptible d'être dissoute et entraînée hors des profils. Le manganèse, du fait de ces nombreuses valences, est lui aussi déplaçable et les accumulations locales de manganèse sont également connues.

Cependant, si on connaît assez bien les formes que revêtent les éléments précités à « l'arrivée » et les mécanismes qui président aux « déplacements », on se pose des questions sur l'état dans lequel ils doivent se trouver au départ. On a pu penser que, selon les conditions de la pédogenèse, certains d'entre eux présentaient des formes, entraient dans des combinaisons, qui étaient d'une solidité très variable, ce qui expliquerait leur relative « mobilité ». On a donc voulu, dans ce travail, voir s'il existait des éléments sous des formes très facilement déplaçables dans une gamme variée de sols prélevés dans différents pays d'Afrique tropicale, de Madagascar et du bassin méditerranéen, et appartenant à différentes catégories du grand ensemble des sols à sesquioxydes.

1. REVUE DE LA LITTÉRATURE

L'examen des articles et ouvrages sur les quatre éléments considérés ne semble pas apporter de réponse précise à la question posée et donne plutôt une impression de confusion.

1.1. Si l'on s'en tient aux données fondamentales concernant l'hydrolyse des ions Al^{3+} , Fe^{3+} et Fe^{2+} , Mn^{2+} (CHARLOT, 1949 ; POURBAIX, 1963), on sait que le passage des ions aux hydroxydes s'effectue à des pH définis qui varient avec les concentrations.

TABLEAU 1

pH AUXQUELS S'EFFECTUE LE PASSAGE ENTRE LES FORMES IONIQUES ET LES HYDROXYDES
POUR LES PRINCIPAUX MÉTAUX DES SOLS TROPICAUX

ion et hydroxyde correspondant	pH	
	concentration élevée	concentration faible
Al ³⁺ /Al(OH) ₃	2,5	4,5
Fe ³⁺ /Fe(OH) ₃	2,0	3,0
Fe ²⁺ /Fe(OH) ₂	6,0	7,0
Mn ²⁺ /Mn(OH) ₂	8,3	9,5

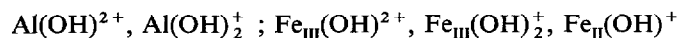
Par conséquent, l'existence d'ions fixés sur le complexe absorbant et susceptibles d'être déplacés, échangés contre d'autres, est donc liée, en ce qui concerne le fer ferrique à des valeurs du pH inférieures à 3,0, pour l'aluminium à des valeurs inférieures à 4,5 (1).

Le pH des sols à sesquioxydes, tel qu'on peut le mesurer, est généralement compris entre 3,5 et 8,5 (depuis les sols ferrallitiques fortement désaturés jusqu'aux sols fersiallitiques méditerranéens). Il est donc peu probable qu'il puisse exister des ions Fe³⁺ sur le complexe absorbant. L'existence d'ions Al³⁺ est possible dans le cas de sols très acides et on peut alors envisager le déplacement d'ions Al³⁺ (2). Il peut exister des ions ferreux jusqu'à pH 7,0. Le déplacement du fer sous cette forme peut donc être envisagé, à condition que le potentiel de redox soit suffisamment bas, autrement dit que des conditions réductrices existent dans tout ou partie du profil (une valeur de Eh de 0,2-0,3 V est suffisante à pH 6,0). L'observation des sols en place indique que ces conditions réductrices doivent exister dans certains horizons (tachetés) des sols ferrallitiques, des sols ferrugineux tropicaux, des sols hydromorphes, etc.

L'ion manganéux peut exister dans les sols jusqu'à pH 8,3. A un pH supérieur, l'hydroxyde manganéux doit théoriquement exister. En fait, ce produit est, comme l'hydroxyde ferreux, très oxydable et passe spontanément à un produit où le manganèse est à la valence 3 puis 4. Il y a donc possibilité pour ce métal d'exister, sous forme échangeable, dans tous les sols acides.

La silice n'existe, à l'état d'ion silicique, qu'à des pH supérieurs à 9,0. Au-dessous de cette valeur, elle peut exister sous forme de silice monomère SiO₄H₄, si la concentration dans les solutions est inférieure à 120-130 ppm ; au-dessus de cette valeur, il y a polymérisation. Cette solubilité, à des pH inférieurs à 9,0 est indépendante du pH, lorsque les solutions sont pures et quand la silice ne rencontre pas, grâce à un bon drainage, de produits avec lesquels elle est susceptible de réagir ou sur lesquels elle puisse se fixer (WEY et SIFFERT, 1961 ; JONES et HENDRECK, 1963 ; TRAN VINH AN et HERBILLON, 1966). Il est possible alors d'avoir formation de gibbsite. Si le drainage est moins bon, il est possible d'envisager la recombinaison avec des métaux comme l'aluminium, le magnésium, etc. et d'obtenir la formation de minéraux argileux : kaolinite, ou montmorillonite.

1.2. Il existe, entre les ions et les hydroxydes cités plus haut, des termes de passage, tels que les *ions hydroxylés* suivants :



(1) Il existe sur l'ion aluminium une très abondante littérature qu'on ne peut pas citer de manière exhaustive ici.

(2) Les cas de toxicité aluminique sont toujours observés dans des sols très acides.

On a pu même mettre en évidence des polymères de ces ions et proposer pour eux différentes formules (SCHOFIELD et TAYLOR, 1954 ; BROSSET et al., 1954 ; FRIPIAT et al., 1965, etc.) déterminées en application de diverses méthodes physico-chimiques et mathématiques.

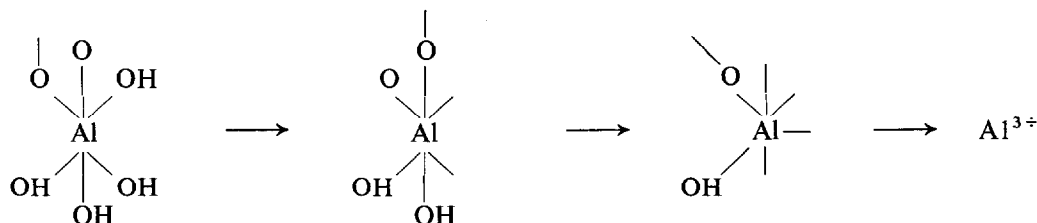
En ce qui concerne le fer, BOWER et TRUOG (1943) estiment qu'il est susceptible d'exister sous forme d'ions hydroxydés qui bloquent une partie des sites d'échange et qu'on peut l'enlever par un acétate d'ammonium à pH 3,0. Plus récemment, THOMAS et COLEMAN (1964) pensent que tout ce qui favorise l'hydrolyse des ions ferriques est de nature à favoriser l'apparition des hydroxydes ferriques où le fer est non-échangeable.

En ce qui concerne l'alumine, de nombreux auteurs ont envisagé l'existence d'ions plus ou moins fortement polymérisés entre les feuillets de certains minéraux argileux : RICH et OBENSHAIN (1955), KLAGES et WHITE (1957), RICH (1960), FRINCK (1965), etc. Ces formes peuvent être extraites par des réactifs complexants comme du citrate de sodium, du fluorure d'ammonium et sont considérées comme responsables du blocage de certaines positions d'échange. Mais l'emploi de ces réactifs peut prêter à discussion car ils sont susceptibles de dissoudre d'autres formes que celles situées entre les feuillets. Cependant, de nombreux essais synthétiques, à partir de minéraux argileux et de sels d'aluminium, ont montré que les produits obtenus ont des propriétés (capacité d'échange, comportement aux rayons X, etc.) analogues à celles des produits naturels.

Depuis fort longtemps, on a pu montrer que le lessivage d'un sol par un acide dilué n'aboutit pas au sol-H que l'on est en droit d'attendre. Celui-ci n'a qu'une longévité assez courte, et, très rapidement, un sol-Al-H se substitue au premier. Une nouvelle extraction avec un acide dilué ou bien avec une solution saline permet d'extraire une nouvelle quantité d'aluminium.

De nombreux chercheurs ont pu, depuis PAVER et MARSHALL (1934), confirmer le phénomène. CHERNOV (1954, 1956, 1959) pense que l'aluminium prend la place de l'hydrogène aux sites d'échange ; ALESHIN (1958) estime, par contre, que de la présence d'aluminium dans les solutions d'extraction résulte l'effondrement des réseaux des minéraux argileux sous l'action des ions hydrogène.

L'attaque des minéraux argileux se produit sous l'action de réactifs acides. Cette attaque et ses résultats ont été étudiés par : FRIPIAT et al. (1954), GASTUCHE (1957, 1960), GASTUCHE et al. (1954), KALOVOULOS (1960), ECKMAN et LAUDELOUT (1961), MILLER (1965). On a envisagé pour les minéraux argileux une attaque par la tranche ainsi que par la surface des cristallites. GASTUCHE, DELVIGNE et FRIPIAT (1954) ont pu montrer, grâce à l'utilisation d'acide phospho-tungstique, les points d'attaque des cristallites. MILLER (1965) a envisagé de la manière suivante la destruction du réseau de kaolinite. Les liaisons entre Al et O et OH sont rompues pour former des molécules d'eau et des Al plus ou moins bien reliés au reste du réseau.



Peu à peu, les Al sont dégagés et réagissent avec l'eau ou la silice pour reformer de nouveaux minéraux. Dans le cas de minéraux 2/1 de type smectite, les ions H^+ attaquent la couche octaédrique plus facilement : à la fois par les bordures et les cavités hexagonales des couches tétraédriques qui sont des voies d'accès supplémentaires aux octaèdres. L'aluminium est plus vite et plus facilement dégagé ; les couches tétraédriques sont attaquées plus lentement et il y a moins de silice libérée.

SCHOFIELD (1949) a envisagé une attaque analogue des minéraux argileux, pour expliquer la genèse de la gibbsite. L'abondance de silice en solution favorise la genèse de minéral argileux. BARSHAD (1960), CHERNOV (1959), ont indiqué qu'avec des minéraux magnésiens comme la vermiculite, on aboutissait à « l'expulsion » du magnésium.

1.3. D'autres sources peuvent encore être envisagées dans les sols, pour les éléments en question. Ce sont des oxydes, ou hydroxydes, à l'état *amorphe* ou *cristallisé*. Quelle que soit la forme sous laquelle ils se présentent, leur produit de solubilité est suffisamment bas pour qu'il ne puisse être envisagé de les considérer comme source (de fer ou alumine par exemple) de cet élément. Les autres formes sont les silicates des minéraux argileux. Leur mise en solution implique des réactifs, soit trop acides, soit trop basiques, pour que leur intervention dans le sol puisse être invoquée. Les formes de la silice ont été longtemps considérées comme insolubles. On sait maintenant qu'il n'en est rien et LENEUF (1959) a pu chiffrer le temps mis par une quantité déterminée de quartz pour être solubilisée au cours de la ferrallitisation. Mais celui-ci est très important et on peut se demander si ce processus intervient véritablement dans le problème qui est envisagé ici.

1.4. Le dernier point de départ que l'on puisse envisager est constitué par les *minéraux primaires* ; mais leur solubilité est si faible que l'on ne doit pas les considérer comme une source plus valable que les produits précédents.

1.5. Modes de déplacement envisagés. Ce sont l'hydrolyse et la dissolution qui apparaissent comme les processus fondamentaux qui président aux modifications des minéraux primaires des roches aboutissant à cet édifice complexe qu'est le sol. Les ions produits au cours de transformations peuvent être entraînés et éliminés du profil (bases alcalines et alcalino-terreuses) ; ils peuvent réagir avec des produits dissous (comme la silice) pour créer des silicates nouveaux ; ils peuvent réagir avec l'eau pour aboutir à des hydroxydes amorphes ou cristallisés. Tout ceci a pour effet de les immobiliser et de paralyser tout mouvement ultérieur.

Celui-ci peut cependant être dû à une forte acidité liée, par exemple : au gaz carbonique, résultant lui-même d'une minéralisation rapide de la matière organique à la surface du sol ; à des acides organiques synthétisés dans la partie supérieure du sol et entraînés en profondeur par les eaux de percolation. Il peut y avoir intervention de propriétés complexantes de produits organiques (polyphénols, acides-phénols, acides-aldéhydes, etc.), susceptibles d'inclure du fer ou de l'alumine dans une molécule de forte dimension où les propriétés ioniques des métaux n'interviennent plus (travaux de BLOOMFIELD, 1957 ; DUCHAUFOUR, 1957 ; SCHNITZER, 1959). Un abaissement du potentiel de redox, par suite d'un drainage déficient qui entraîne la formation de substances réductrices, peut faire passer le fer de la valence 3 à 2 et faciliter sa mobilisation ultérieure (BETREMIEUX, 1951).

Mais, quel que soit le processus envisagé pour expliquer la migration d'un élément, il apparaît logique de penser que ce sont les formes les plus facilement déplaçables ou extractibles qui seront concernées les premières. Par conséquent, il a paru intéressant de rechercher un ou des réactifs suffisamment « doux » pour ne toucher qu'à ces formes et, parmi les sols à sesquioxydes, ceux qui en contenaient le plus, puis de mettre les résultats obtenus en relation avec les observations de terrain.

Dans ce travail, on s'est donc efforcé de résoudre successivement les problèmes suivants :

- Dosage de petites quantités de silice, alumine, fer et manganèse dans les extraits de sol.
- Choix d'un ou plusieurs réactifs susceptibles de ne toucher qu'à des formes facilement extractibles.
- Essayer ce ou ces réactifs sur un certain nombre de profils, d'échantillons caractéristiques.

Il est certain que les réactifs présentent des concentrations en sels ou acides organiques telles qu'on ne les observe pas dans la nature. Ils sont en tous points comparables avec ceux qui sont largement utilisés par de très nombreux chercheurs. Ils permettent toutefois de conclure qu'en cas d'insuccès les réactifs beaucoup plus dilués des sols n'auront pas beaucoup plus d'effet.

Les résultats obtenus ont été comparés entre eux, discutés et les implications qu'ils peuvent avoir sur la genèse et l'évolution des sols ont été envisagées.

2. MÉTHODES DE DOSAGE DES ÉLÉMENTS ÉTUDIÉS

Des méthodes de dosage colorimétriques ont été étudiées et mises au point pour la détermination de petites quantités d'éléments dans des solutions où le fer et l'alumine existent côte à côte. Le colorimètre manuel Jean et Constant, l'autoanalyseur Technicon ont été utilisés avec succès pour ces dosages.

2.1. DOSAGE DU FER

On utilise le développement d'une couleur rouge par l'ortho-phénanthroline en présence du fer ferreux (SNELL, 1956 ; ROBICHET, 1957 ; PINTA, 1962 ; CHARLOT, 1961).

Au pH de 2,8, l'ortho-phénanthroline donne, avec le fer ferreux, une coloration rouge dont l'absorption est maximum à 510 m μ . Le fer doit donc être préalablement réduit par l'hydroxylamine.

Réactifs.

- Ortho-phénanthroline à 0,5 %. Dissoudre 0,5 g de produit dans l'eau pure et l'amener à 100 ml.
- Hydroxylamine : solution à 10 % dans l'eau.
- Acétate de sodium : solution à 25 % dans l'eau.
- Solution étalon de fer. On peut utiliser la solution compensatrice utilisée également pour l'aluminium. Diluer pour obtenir 0,01 ppm par ml.

MODE OPÉRATOIRE

La courbe étalon s'obtient en introduisant dans une fiole jaugée de 50 ml : un volume connu de solution ferrique (inutile d'ajouter de solution tampon) ; 1 cc de solution hydroxylamine (agiter pour assurer la réduction) ; 1 cc de solution d'ortho-phénanthroline. Colorimétrer au bout d'une heure (la couleur est stable six mois). Pour une solution de titre inconnu, ajouter 3 à 4 cc de la solution d'acétate de sodium, puis le réducteur et le colorant.

2.2. DOSAGE DU MANGANÈSE

(CHARLOT, 1961 ; SNELL 1956 ; JOUIS et LECACHEUX, 1959).

On oxyde l'ion manganoux en ion permanganique par la periodate de potassium. La coloration violette présente une absorption maximum à 525 m μ .

Réactifs.

— Solution phosphorique iodatée. Dissoudre 7,5 g de periodate de potassium dans 200 ml d'acide nitrique au 1/2 chaud. Ajouter 400 ml d'acide phosphorique à 85 %. Refroidir et amener à 1 000 ml. Ce réactif est très stable.

— Solution étalon de manganèse. Peser 3,0836 g de sulfate de manganèse (SO_4Mn , 1 H_2O). Dissoudre dans un peu d'eau et diluer à 1 000 ml. Cette solution contient 1 mg de Mn par ml.

MODE OPÉRATOIRE

La solution contenant le manganèse est placée dans un bécher de 100 ml. On ajoute 10 ml de solution phosphorique iodatée. On chauffe lentement jusqu'à 90° pendant 10 mn ; la couleur violette se développe. On laisse refroidir et on effectue la colorimétrie. On peut doser de 0,01 à 0,85 mg de Mn.

2.3. DOSAGE DE L'ALUMINIUM

La technique utilisant la formation d'une couleur avec l'Eriochrome cyanine R a été utilisée (HILL, 1956 ; JONES et THURMAN, 1957). On développe la couleur à un pH voisin de 6,0. L'influence du fer, qui donne également une couleur avec le produit, doit être éliminée par l'action d'un complexant, le thioglycolate de sodium. On compare la couleur obtenue pour un échantillon inconnu à une gamme étalon.

Réactifs

Eriochrome cyanine R à 0,75 %. Dissoudre 0,375 g de colorant dans 200 ml d'eau. Ajouter : 1 ml d'acide nitrique concentré ; 12,5 g de chlorure de sodium, 12,5 g de nitrate d'ammonium ; amener à 500 ml.

— Solution compensatrice de fer. Elle sert à ajouter un excès de fer dans toutes les solutions étudiées. Dissoudre 0,7022 g de sulfate ferreux ammoniacal dans 100 ml d'eau auxquels on ajoute 5 ml d'acide sulfurique et 5 ml d'acide nitrique concentrés. On chauffe jusqu'à apparition de fumées blanches ; le fer est alors oxydé complètement (1 ml renferme 0,1 mg de Fe^{3+}), on complète à 1 litre.

— Solution de thioglycolate de sodium à 0,5 %. Ce produit se présente en poudre blanche dans une ampoule de verre à 0,5 g. Il évite l'emploi de l'acide thioglycolique d'odeur nauséabonde. Ouvrir l'ampoule et faire tomber la poudre dans un bécher de 100 ml. Rincer l'ampoule avec le maximum d'eau ; ajouter 50 ml d'alcool éthylique neutre et amener à 100 cc. Cette solution n'est à utiliser que pendant trois jours.

— Solution tampon acéto-acétique. Dissoudre 320 g d'acétate d'ammonium ; ajouter 5 ml d'acide acétique glacial. Amener le volume à 1 000 ml et ajuster, au pH mètre, le pH à 6,5.

— Solution étalon d'aluminium. Peser 0,1759 g d'alun de potassium ($\text{Al}_4(\text{SO}_4)_3$, K_2SO_4 , 24 H_2O). Dissoudre dans un peu d'eau contenant 5 ml d'acide nitrique concentré. Amener à 1 000 ml et ajuster, avec de l'ammoniaque, le pH à 2,1. Cette solution contient, par ml, 0,01 mg d'aluminium. Son pH doit être inférieur à 3,2. On peut préparer une solution plus diluée à 0,001 mg/ml.

MODE OPÉRATOIRE

Dans des fioles jaugées (50 ou 100 ml suivant la quantité), on verse des volumes de solutions correspondant à des quantités d'aluminium comprises entre 0,004 et 0,030 mg d'aluminium. On ajoute dans l'ordre :

1 ml de solution compensatrice de fer,

5 ml de solution de thioglycolate de sodium,
5 ml de solution d'ériochrome cyanine R.

On agite vivement et on ajoute 10 ml de la solution tampon acéto-acétique. On amène au volume et on procède à la colorimétrie après 10 mn d'attente (il est nécessaire que le pH soit compris entre 5,9 et 6,1). Effectuer une série étalon avant chaque série de mesures. Opérer la colorimétrie à 535 m μ .

2.4. DOSAGE DE LA SILICE

Principe

En milieu acide, en présence de molybdate d'ammonium, il se développe une coloration jaune due au complexe silico-molybdique. En présence d'un réducteur, il se développe un bleu silico-molybdique qu'on peut également colorimétrer. La gamme étalon se prépare par fusion de silice pure. Mais, elle est difficile à conserver et il vaut mieux la comparer à une gamme de la même teinte établie avec du chromate de potassium.

Gamme étalon de silice. Peser exactement 0,050 g de silice pure séchée à 160°. Mélanger à 2 g de carbonate de sodium pur dans une capsule de platine. Chauffer jusqu'à fusion complète et amener à 500 ml dans une fiole jaugée avec de l'eau distillée. Réaliser immédiatement la gamme.

1 cc de solution contient 0,1 mg de silice.

Gamme de chromate de potassium. Préparer une solution de chromate de potassium à 0,63 g et une solution de borax à 1 %. Dans des fioles de 50 ml, mettre 25 ml de solution de borax et ajouter dix doses croissantes de solution de chromate (1 à 10 ml). Comparer les couleurs avec celles de la gamme étalon.

Technique du dosage

Dans une fiole de 50 ml, ajouter successivement :

la solution contenant la silice,

4 ml de molybdate à 10 %,

4 ml d'acide sulfurique au 1/40.

Attendre 20 mn et ajouter 10 ml d'acide sulfurique au 1/3 ; compléter à 50 ml avec de l'eau et procéder à la colorimétrie immédiatement ; se reporter à la courbe étalon.

Pendant le cours des travaux, une technique nouvelle a été mise au point par B. DABIN (1968), spécialement pour l'autoanalyseur « Technicon » et qui peut être utilisée manuellement. On rappelle qu'elle comporte l'intervention d'acide fluorhydrique pour complexer, puis d'acide borique pour décomplexer la silice au moment du dosage.

3. CHOIX D'UNE TECHNIQUE D'EXTRACTION

L'examen de la littérature montre que de très nombreuses techniques ont été envisagées pour déplacer les formes de fer, manganèse, aluminium qu'on peut considérer comme facilement extractibles.

Un certain nombre de réactifs a été préconisé, qu'on peut subdiviser en réactifs acides non tamponnés, tels que ceux qui ont été utilisés par BURGESS (1923), PAVER et MARSHALL (1934), GORBUNOV et

al. (1961), etc. Ces réactifs sont certes susceptibles de solubiliser les formes recherchées mais peuvent aussi attaquer les produits amorphes et les produits cristallisés.

D'autres auteurs, comme CHENERY (1955), YUAN et FISKEL (1959), LITTLE (1964), considèrent que les sels (de sodium ou potassium) non tamponnés constituent les meilleures solutions d'extraction. NYE et al. (1961) estiment que l'ion potassium est plus efficace que l'ion sodium ou calcium pour l'extraction de l'aluminium.

Certains auteurs ont estimé que des solutions normales d'acétate d'ammonium tamponné à divers pH donnaient de bons résultats. Pour McLEAN et al. (1958), une solution normale, à pH 4,8, apparaît la

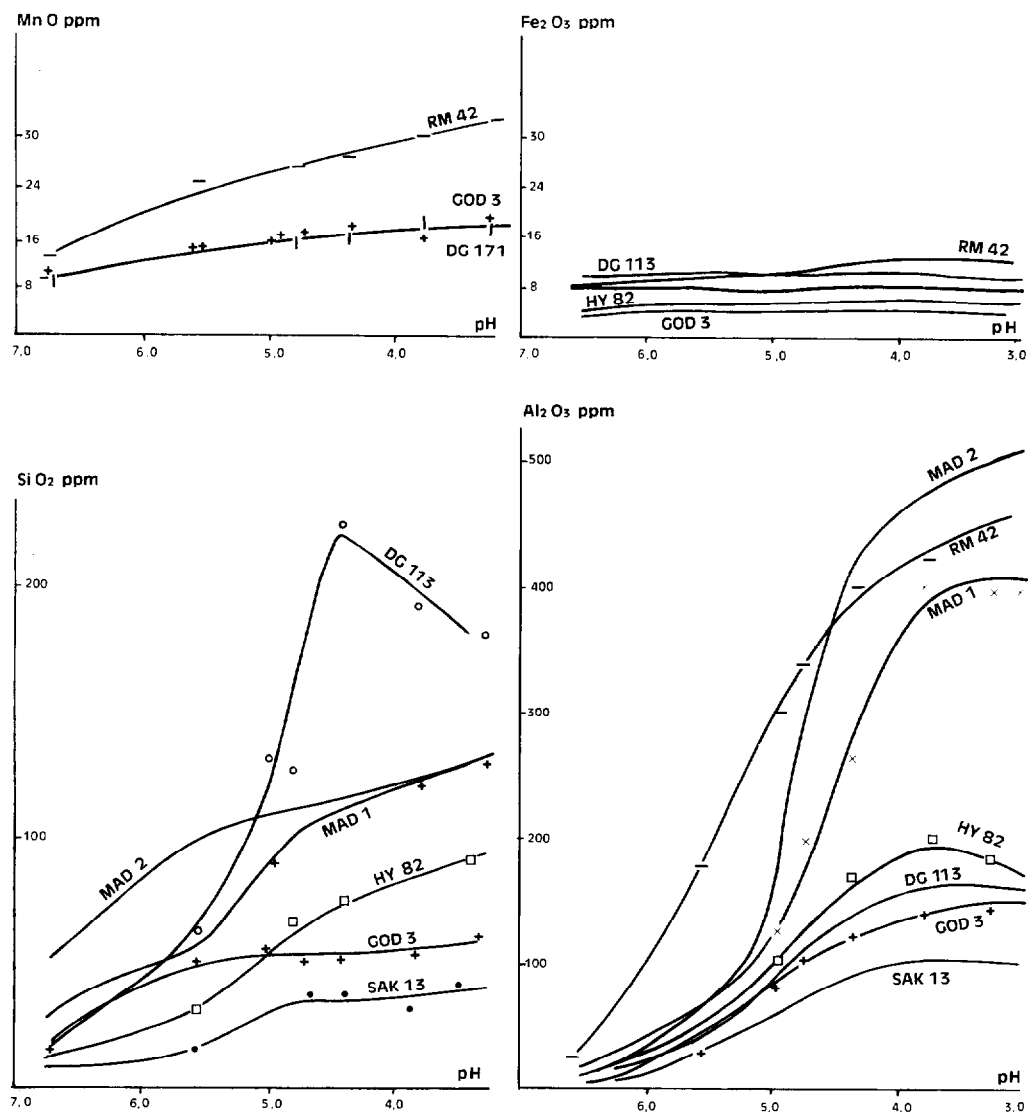


FIG. 1. — Extraction par l'acétate d'ammonium à pH variable

plus convenable : à un pH supérieur, il y a hydrolyse de l'ion Al^{+3} , tandis qu'à pH inférieur, il y a attaque de minéraux. Pour PRATT et BAIR (1961), le pH 4,8 est considéré comme le meilleur. Une solution de ce type est également préconisée par AYRES et al. (1965). BLANCHET et al. (1960) pensent au contraire qu'une solution normale d'acétate d'ammonium à pH 4,0 est préférable ; c'est également l'opinion de LITTLE (1964).

En ce qui concerne le fer, peu d'auteurs se sont penchés sur le problème des produits facilement déplaçables ou mobiles des sols. BOWER et TRUOG (1940), D'HOORE (1949) sont en faveur d'ions hydroxylés. L'existence d'ions ne peut être envisagée que pour des pH très acides (THOMAS et COLEMAN, 1964).

L'existence d'ions manganésux peut, par contre, être envisagée jusqu'à un pH assez élevé. On peut prévoir que les solutions employées déplacent du manganèse sous forme échangeable.

En se basant sur les résultats obtenus par les auteurs précédents, il a été recherché quelle seraient les méthodes susceptibles de donner les meilleurs résultats avec les sols à sesquioxydes tropicaux.

3.1. EXTRACTION A L'ACÉTATE D'AMMONIUM

Avec de l'acide acétique et de l'ammoniaque en quantités convenables, il a été préparé des solutions normales en acide acétique dont le pH a été ajusté à des valeurs comprises entre 6,8 et 3,0. A des valeurs inférieures à 3,0, on ne peut plus être sûr du pouvoir tampon de la solution et une attaque, même faible, des produits du sol autres que recherchés peut être à craindre.

La solution de chlorure de potassium normale, telle qu'utilisée par de nombreux auteurs de préférence à des sels d'autres cations a été également essayée.

Un certain nombre de sols a été choisi pour cette mise au point, en raison de leur diversité d'origine et la variété de leur composition. Il s'agit de sols ferrallitiques. Un premier lot comprend de la gibbsite, de la kaolinite et des oxydes de fer.

Echantillons 1 et 2 extraits du profil MAD prélevés par J. HERVIEU près d'Arivonimano à Madagascar. Echantillon 2 du profil RM 4 prélevé par R. MAIGNIEN près d'Antsirabé à Madagascar. Ces deux sols sont des sols ferrallitiques moyennement à fortement désaturés, dérivés de basalte.

L'échantillon 1 du profil DG 17, prélevé par B. DABIN en Côte d'Ivoire. Il s'agit d'un sol ferrallitique dérivé de charnockite.

Le deuxième lot comprend des sols ferrallitiques sans gibbsite. Echantillon DG 113, provient d'un sol dérivé de granite prélevé par B. DABIN en Côte d'Ivoire ; SAK 13, autre sol jaune dérivé de granite calco-alcalin, prélevé à Sakota par A. PERRAUD ; GOD 3, sol rouge dérivé de sédiments du continental terminal au Dahomey par P. WILLAIME et B. VOLKOFF ; HY 82, sol ferrallitique jaune-rouge prélevé par F. HUMBEL, entre Yaoundé et Mbalmayo au Cameroun.

Des solutions dont le pH s'échelonne entre 3,0 et 7,0 ont été préparées. 10 g de sol sont lessivés sur entonnoir par de petites quantités de solution jusqu'à 100 ml. Les liqueurs recueillies sont évaporées à sec sur plaque chauffante à 60°. Les acétates restants sont détruits par quelques gouttes d'eau oxygénée, ajoutées à sec au résidu, et transformées en oxydes. On reprend par quelques ml d'acide nitrique au 1/2 et on évapore plusieurs fois à sec afin d'insolubiliser la silice qu'on filtre. La solution acidifiée par un ml d'acide nitrique va servir au dosage du fer, du manganèse et de l'aluminium. La silice insolubilisée au cours des traitements précédents est dissoute sur filtre par une solution de soude à 2 %.

Les résultats apparaissent dans la figure 1.

FER. Les quantités de fer sont toujours très faibles et ne dépassent pas 16 ppm, quel que soit l'échantillon traité (MAD renferme 29,4 % de Fe_2O_3 dont 5,5 % de F_2O_3 amorphe). Les variations dues au pH sont insignifiantes.

MANGANÈSE. Plusieurs échantillons ne fournissent pas de manganèse extractible. Pour les autres, les teneurs, tout en restant faibles, augmentent régulièrement à mesure que le pH diminue.

ALUMINIUM. Entre pH 7,0 et 5,0, les résultats sont modérés, tout en restant notables (inférieurs à 100 ppm). A partir de cette valeur, des comportements différents sont observés pour les deux lots d'échantillons. Les échantillons à gibbsite fournissent des quantités importantes d'aluminium (plus de 500 ppm). Les échantillons à kaolinite seulement ne dépassent pas 200 ppm. A partir de pH 4,0, les valeurs obtenues se stabilisent ou décroissent très légèrement.

SILICE. Entre pH 7,0 et 5,0, la silice extraite est généralement modeste. Elle a tendance à augmenter très nettement à partir de cette valeur et de se stabiliser ensuite entre pH 5,0 et 3,0. Tous les échantillons, sauf DG 113, fournissent des teneurs comprises entre 30 et 100 ppm.

Pour tous les échantillons examinés, on peut donc conclure que :

1. Quel que soit le pH, les quantités de fer extraites sont très faibles, même si de très fortes quantités de fer (oxydes cristallisés ou amorphes) sont présents.

2. De petites quantités de manganèse, croissant régulièrement avec le pH sont extraites. Certains échantillons ne fournissent pas de manganèse.

3. Des quantités modestes d'aluminium sont extraites entre pH 7,0 et 5,0. Elles sont beaucoup plus fortes entre pH 5,0 et 3,0.

4. L'extraction de la silice s'effectue sensiblement de la même façon ; les teneurs sont plus élevées au-dessous de pH 5,0.

Par conséquent, pour tous les échantillons examinés, on peut retenir la solution à pH 4,0, préconisée par BLANCHET et al. (1960) et LITTLE (1964), de préférence à celle à pH 4,8 utilisée par McLEAN et al. (1958), PRATT et BAIR (1961), AYRES et al. (1965).

3.2. EXTRACTION AU CHLORURE DE POTASSIUM NORMAL

Les mêmes échantillons ont été traités de manière identique par une solution de chlorure de potassium normal. La liqueur obtenue est évaporée à sec avec précaution en raison de la charge saline. Il n'est pas nécessaire de traiter à l'eau oxygénée en raison du peu de matière organique. On redissout dans le minimum d'eau et on ajoute 1 ml d'acide nitrique. L'opération est répétée 2 à 3 fois pour insolubiliser la silice qu'on élimine par filtration. Dans le résidu, on dose Al, Fe, Mn. Les résultats obtenus sont portés dans le tableau 2 et comparés avec ceux fournis par l'acétate d'ammonium à pH 4,0.

La comparaison avec les résultats précédents montre qu'ils sont, d'une manière générale, plus faible.

FER. Les résultats sont du même ordre de grandeur, mais souvent plus faibles.

MANGANÈSE. Il n'y a pas de manganèse déplacé par le chlorure de potassium.

ALUMINIUM. Les valeurs obtenues sont nettement plus faibles, et il n'apparaît pas la différence entre les sols à gibbsite ou sans gibbsite.

SILICE. Les teneurs sont plus faibles que celles obtenues à l'acétate d'ammonium.

Ce réactif comparé à l'acétate d'ammonium à pH 4,0 donne donc des teneurs à peu près égales mais aussi faibles pour le fer, inférieures pour alumine et silice, nulles pour le manganèse.

En conclusion, la solution d'acétate d'ammonium à pH 4,0 apparaît celle dont le pouvoir d'extraction est le plus intéressant. C'est celle qui sera utilisée systématiquement dans le cours de ce travail. On peut, semble-t-il renoncer au chlorure de potassium.

TABLEAU 2

COMPARAISON ENTRE LES TENEURS EXTRAITES À L'ACÉTATE D'AMMONIUM À pH 4,0 (1) ET AU CHLORURE DE POTASSIUM N (2)

	Fe ₂ O ₃		MnO		Al ₂ O ₃		SiO ₂	
	1	2	1	2	1	2	1	2
R.M. 42	14	9	30	0	420	162	75	—
D.G. 171	23	5	17	0	420	152	45	—
MAD 1	9	20	0	0	380	40	136	30
MAD 2	17	3	0	0	470	72	170	100
GOD 3	4	9	17	0	135	42	50	30
SAK 13	7	6	0	0	105	70	30	50
DG 113	7	4	0	0	160	110	225	75
HY 82	4	5	30	0	185	41	75	20

4. EXTRACTION DU FER, DU MANGANÈSE, DE L'ALUMINIUM ET DE LA SILICE PAR L'ACÉTATE D'AMMONIUM A pH 4,0 SUR UN CERTAIN NOMBRE DE SOLS A HYDROXYDES DES RÉGIONS INTERTROPICALE ET MÉDITERRANÉENNE

4.1. MATÉRIAUX ÉTUDIÉS - TECHNIQUES UTILISÉES

L'extraction à l'acétate d'ammonium à pH 4,0 a été utilisée sur de nombreux profils ou échantillons de sols en provenance de différents pays d'Afrique ainsi que de Madagascar et du Liban.

Sols ferrallitiques

Profil MAD. Sol ferrallitique fortement désaturé, dérivé de basalte près d'Arivonimamo à Madagascar, prélevé par J. HERVIEU.

Profils SAK, YAP, DIV. Sols ferrallitiques fortement désaturés, dérivant de roches métamorphiques

diverses en Côte d'Ivoire. Ils ont été prélevés près des localités de Sakota, Yapo et Divo, par A. PERRAUD et G. RICHÉ.

Profil HY 8. Sol ferrallitique fortement désaturé dérivé d'embranchite entre Yaoundé et Mbalmayo, par F.X. HUMBEL au Cameroun.

Profil GOD. Sol ferrallitique faiblement désaturé dérivé de sédiments du Continental Terminal prélevé près de Godomey (Dahomey), par P. WILLAIME et B. VOLKOFF.

Sols ferrugineux tropicaux

Profil NR. Sol ferrugineux tropical lessivé à taches, dérivé de matériaux du Continental Terminal près de Niore du Rip (Sénégal) par G. BEYE.

Profil ANG. Sol ferrugineux tropical lessivé, dérivé de roche métamorphique à Angaradebou (Dahomey), par P. SÉGALEN et P. WILLAIME.

Profil GAR 2 et 3. Sols ferrugineux tropicaux lessivés, dérivés de grès crétacés près de Garoua (Cameroun), par G. SIEFFERMANN.

Profil DOL. Sol ferrugineux tropical lessivé à tendance subaride, dérivé de matériaux dunaires près de Dolbel (Niger), par P. SÉGALEN.

Profils LER et BLI. Profils de sols ferrugineux tropicaux lessivés, dérivés de matériaux sablo-argileux, dérivés du continental près de Léré et d'alluvions près de Ba Illi par P. AUDRY.

TABLEAU 3

CARACTÉRISTIQUES ESSENTIELLES DES SOLS FERRALLITIQUES

No	Argile %	pH	Mat. Org. %	S mé/100 g	V %	Fe ₂ O ₃ total %	Al ₂ O ₃ total %	
MAD	A ₁	13,0	5,5	0,7	0,1	2	29,4	23,4
	B	40,0	4,8	0,2	0,3	3	30,8	26,0
SAK	A ₁	12,5	6,3	3,6	8,1	80	0,9	3,4
	B	49,0	4,7	0,4	2,3	30	4,6	21,2
YAP	A ₁	20,0	4,1	4,3	1,6	14	4,8	16,6
	B	41,5	4,3	0,3	0,4	5	15,4	15,5
DIV	A ₁	30,5	6,8	4,6	19,4	95,0	7,6	7,6
	B	50,5	4,6	0,3	3,0	35,0	12,4	23,0
HY 8	B	42,0	4,5	0,2	0,6	10	17,8	21,8
GOD	A ₁	6,0	5,8	1,3	2,8	59	0,8	2,4
	B	45,0	5,2	0,3	2,1	35	3,6	16,6

TABLEAU 4
CARACTÉRISTIQUES ESSENTIELLES DES SOLS FERRUGINEUX TROPICAUX

No	Argile %	pH	Mat. Org. %	S mé/100 g	V %	Fe ₂ O ₃ total %	Al ₂ O ₃ total %	
NR	A ₁	8,5	5,6	0,8	2,2	38	1,2	4,2
	B	11,0	5,3	0,2	1,6	41	1,7	4,5
ANG	A ₁	6,7	6,3	0,5	2,4	57	1,4	2,5
	B	31,5	5,9	0,1	3,0	47	4,0	12,5
GAR ₂	A ₁	6,1	6,7	1,0	3,1	68	0,7	2,0
	B	17,8	6,3	0,2	1,6	51	1,1	4,0
GAR ₃	A ₁	5,5	6,8	1,0	3,2	72	0,7	2,0
	B	21,8	5,6	0,2	1,8	46	2,3	6,5
LER	A ₁	5,0	6,9	0,6	4,1	70	0,75	1,1
	B	14,5	5,1	0,2	2,0	51	1,0	2,1
BLI	A ₁	6,5	7,3	1,1	6,2	77	1,0	2,75
	B	12,0	6,4	0,4	5,5	66	1,25	4,0
DOL	A ₁	8,6	5,8	0,2	2,1	52	1,2	3,0
	B	7,0	5,5	0,2	1,9	50	1,1	2,8

TABLEAU 5
CARACTÉRISTIQUES ESSENTIELLES DES SOLS ROUGES TROPICAUX ET ROUGES ET BRUNS MÉDITERRANÉENS

No	Argile %	pH	Mat. Org. %	S mé/100 g	V %	Fe ₂ O ₃ total %	Al ₂ O ₃ total %	
BAN 9	36,0	6,1	0,4	10,3	71	7,0	13,3	
Sols rouges médit.	151-3	66,7	8,0	1,4	29,2	100	11,0	20,0
	316-2	80,2	7,45	3,9	21,1	100	12,7	24,5
	317-3	92,5	7,7	1,2	23,3	90	13,0	27,5
	319-4 et 5	81	8,3	0,5	23,9	90	11,0	21,0
Sols bruns médit.	248-3	85,5	7,9	1,4	19,4	100	13,5	
	151-4	65,7	8,4	0,8	36,1	99	10,0	18,0
	316-5	81,3	7,7	0,5	19,3	97	12,3	25,5
	324-2 et 3	70,0	8,3	0,5	29,6	85	11,0	20,0

Sols fersiallitiques (sols rouges tropicaux et bruns et rouges méditerranéens)

Profil BAN 9. Sol rouge tropical dérivé d'amphibolite près de Mayo Bangaï (Nord Cameroun), par P. SEGALÉN.

Les échantillons de sols rouges et bruns méditerranéens ont été prélevés au Liban par M. LAMOUROUX. Ils dérivent de calcaires.

Ces sols ont fait l'objet de déterminations analytiques aux laboratoires de S.S.C. de l'ORSTOM à Bondy (déterminations physiques et chimiques par B. DABIN et P. PELLOUX, analyses minéralogiques par M. PINTA et G. FUSIL). L'analyse mécanique a été effectuée par dispersion au pyrophosphate de sodium ; un certain nombre d'échantillons des profils MAD et GOD ont subi un prétraitement au benzène dans le but de tenter de défaire les agrégats de pseudo-sables. Les résultats analytiques essentiels sont donnés aux tableaux 3 et 4. Seuls ont été présentés les résultats relatifs à un échantillon représentatif des horizons A₁ et B de chaque profil.

4.2. RÉSULTATS OBTENUS

Ils concernent les trois ensembles : sols ferrallitiques, ferrugineux, tropicaux et fersiallitiques.

4.2.1. Les sols ferrallitiques

L'examen des valeurs obtenues pour l'ensemble des profils fait apparaître un certain nombre de résultats :

a) En valeur absolue, les teneurs en manganèse sont très faibles, il en est de même pour le fer. Les teneurs en silice sont modérées ; celles en alumine sont généralement élevées, et sont comparables à celles obtenues par AYRES et al. (1965).

b) La répartition des teneurs dans un profil fait apparaître des teneurs moyennes à faibles dans la partie supérieure des profils et des teneurs beaucoup plus élevées dans l'horizon B pour l'alumine seulement.

On peut penser à plusieurs types d'explication : liaison avec la matière organique. Plusieurs auteurs (DUCHAUFOUR et DOMMERGUES, 1963 ; DUCHAUFOUR, 1963) ont montré que des teneurs notables de fer et d'alumine étaient solidement liées à la matière organique. On peut invoquer également que ces éléments constituent une véritable accumulation dans l'horizon B. On peut enfin mettre ces produits en relation avec la nature et l'importance du complexe minéral du sol (composition minéralogique, quantité d'éléments fins). C'est cette voie qui est apparue la plus plausible.

En effet, on a cherché à comparer les teneurs en éléments extraits avec la somme argile + limon. Pour minimiser l'effet des pseudo-sables, l'analyse mécanique a été effectuée par la méthode classique puis avec un prétraitement au benzène. On a pu observer qu'un certain nombre d'échantillons des profils MAD et GOD subissaient alors une assez forte augmentation en éléments fins. On peut faire alors les constatations suivantes (fig. 3) :

FER. — Il n'y a pas de relation apparente entre la somme argile + limon et la quantité de fer extraite qui est comprise entre 8 et 16 ppm.

MANGANÈSE. — Il n'est pas possible d'établir une relation entre la teneur en argile + limon et le manganèse extrait, vu le petit nombre d'échantillons qui en fournissent.

ALUMINE. — Entre 40 et 80 % d'éléments fins, il apparaît une liaison très nette entre la teneur en alumine extraite et la somme limon + argile. L'alumine passe alors de 50 à 500 ppm.

SILICE. — La relation n'est pas très étroite entre la silice extraite et la somme argile + limon. Cependant, lorsque cette somme est de 30 %, la silice extraite est de 20 ppm ; pour une somme de 70 % la quantité extraite est de 40 ppm.

La composition minéralogique intervient également sur la quantité des produits extraits. Ce sont les échantillons qui ne contiennent pas de gibbsite ou d'alumine amorphe qui fournissent le moins d'alumine ceux qui contiennent de l'alumine sous une forme libre sont au contraire ceux qui fournissent le plus d'alumine (fig. 1). Par contre, les teneurs en fer total, qu'il soit cristallisé ou amorphe, sont sans relation avec le fer extrait.

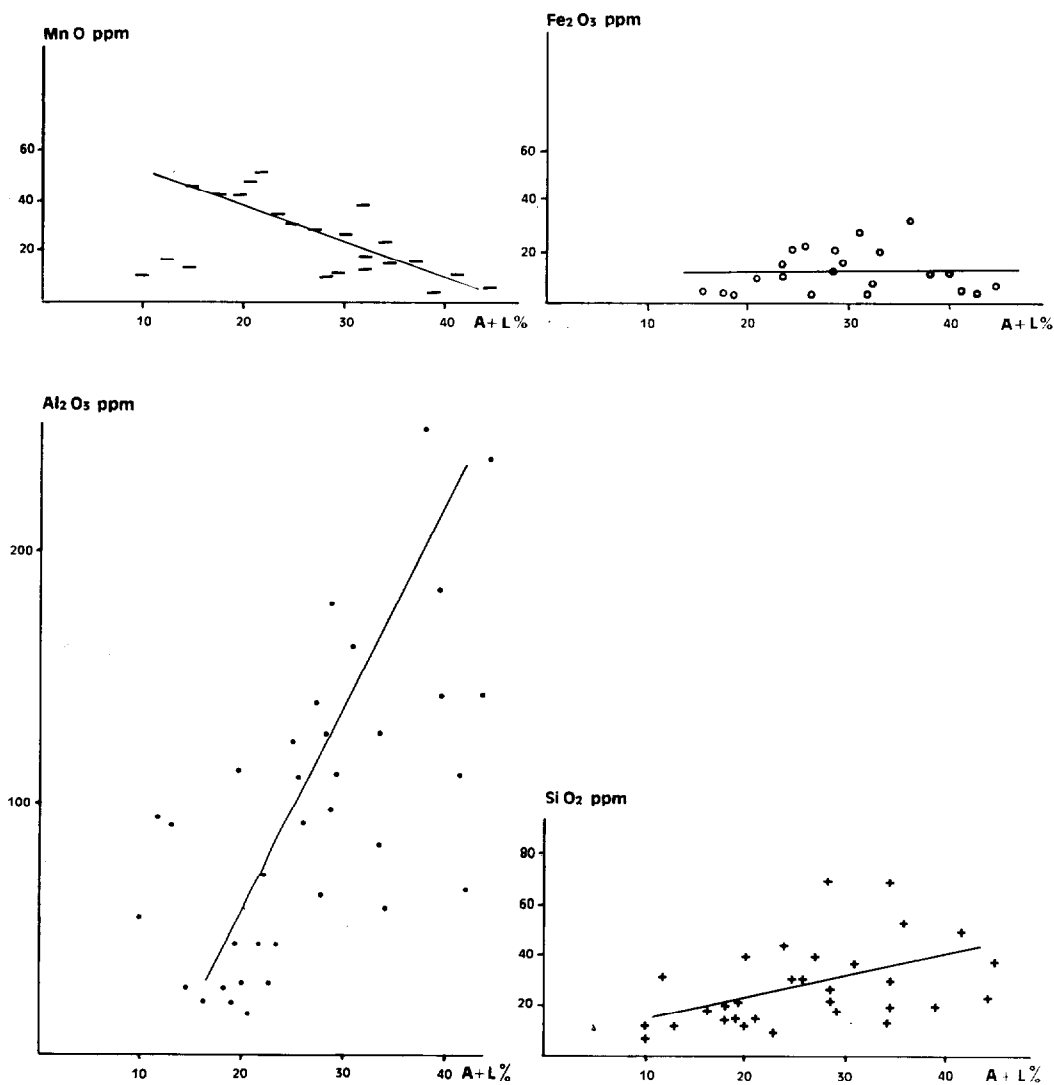


FIG. 2. — Comparaison entre les produits extraits par l'acétate d'ammonium à pH 4,0 et les teneurs en argile + limon de sols ferrugineux tropicaux.

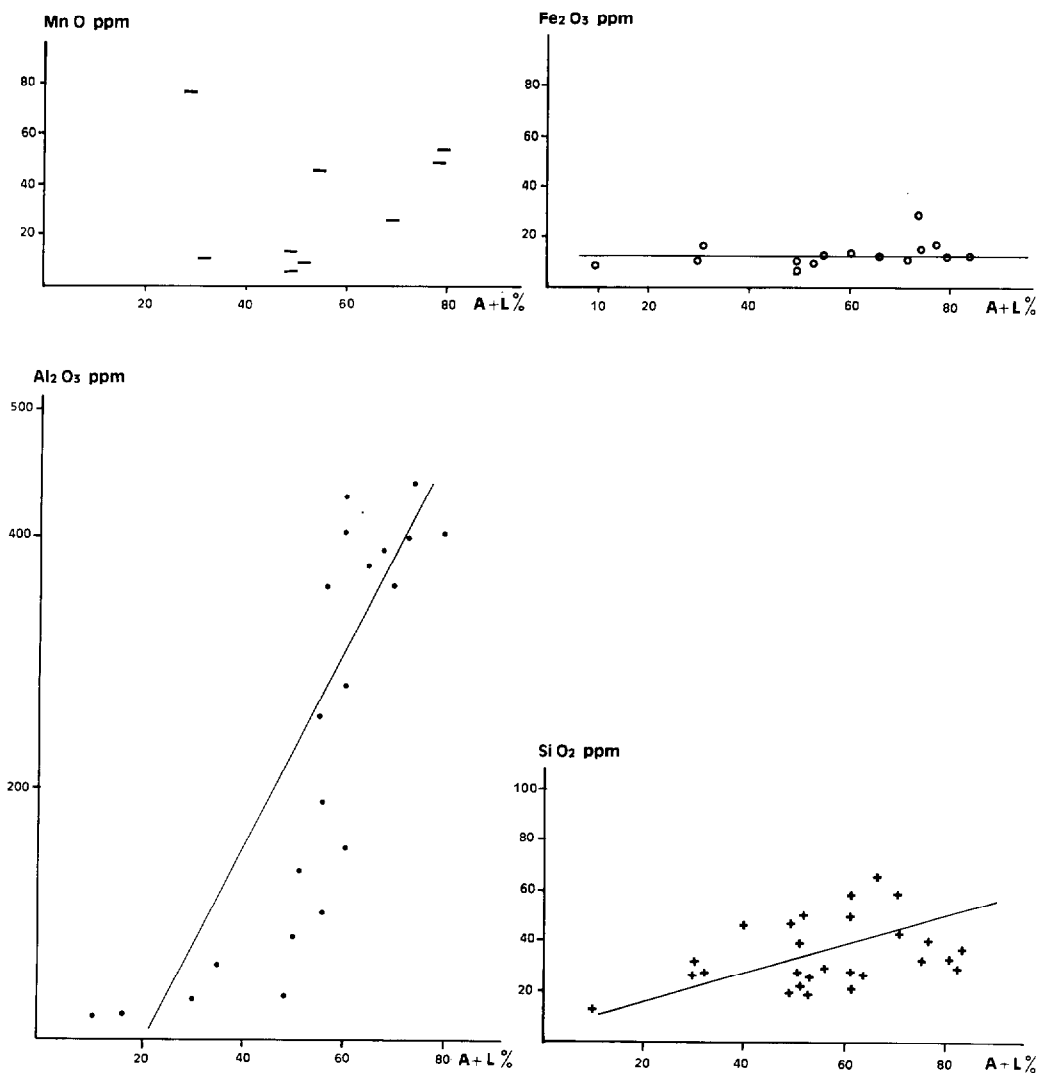


FIG. 3. — Comparaison entre les produits extraits par l'acétate d'ammonium à pH 4,0 et les teneurs en argile + limon de sols ferrallitiques.

4.2.2. Les sols ferrugineux tropicaux

Les quatre éléments ont été extraits des sols ferrugineux tropicaux de la même manière que pour les sols ferrallitiques. La répartition des éléments extraits, dans les profils, se présente de la même manière que pour les sols ferrallitiques et se trouve même accentuée dans les sols ferrugineux tropicaux, par suite de la différence souvent plus importante des teneurs en éléments fins dans les profils (entre les horizons A et B).

En valeur absolue, les valeurs obtenues pour la silice et le fer sont assez semblables à celles obtenues pour les sols ferrallitiques. Pour le fer, elles sont toujours très faibles. Les valeurs obtenues pour l'alumine sont plus faibles que celles fournies par les sols ferrallitiques. Elles sont cependant du même ordre de grandeur que celles fournies par des sols où la kaolinite est le seul produit alumineux.

Les résultats obtenus ont été comparés avec les teneurs en éléments fins. L'effet des pseudo-sables est ici peu important et la différence entre les éléments fins obtenus avec prétraitement ou sans prétraitement au benzène est très faible. Ils sont représentés à la figure 2.

FER. — Bien que quelques échantillons fournissent près de 35 ppm, l'ensemble des résultats est très voisin de ceux obtenus pour les sols ferrallitiques.

MANGANÈSE. — Sauf trois résultats (DOL 1, 2 et 3), les teneurs en manganèse apparaissent inversement proportionnelles aux teneurs en argile + limon.

ALUMINE. — Les teneurs qui se correspondent sont sensiblement : 15 % d'éléments fins et 20 ppm et 40 % d'éléments fins et 180 ppm d'alumine. La corrélation apparaît assez bonne.

SILICE. — La corrélation est sensiblement du même ordre que celle qu'on peut faire pour les sols ferrallitiques, les points étant assez dispersés. Pour 15 % d'éléments fins, la silice extraite est de 20 ppm, pour 40 % elle est de 40 ppm.

L'influence de la composition minéralogique n'apparaît pas très forte en raison d'une certaine homogénéité dans cette composition (quartz, kaolinite, hydroxydes de fer amorphes et cristallisés).

4.2.3. Sols méditerranéens bruns et rouges

Les résultats obtenus avec les sols méditerranéens du Liban présentent des différences avec ceux obtenus pour les deux ensembles précédents.

TABLEAU 6

ÉLÉMENTS EXTRAITS PAR L'ACÉTATE D'AMMONIUM pH 4,0 SUR DES SOLS ROUGES TROPICAUX ET ROUGES ET BRUNS MÉDITERRANÉENS

No	Teneurs en ppm			
	Fe ₂ O ₃	MnO	Al ₂ O ₃	SiO ₂
BAN 9	16	85	220	190
151-3	24	58	590	490
316-2	9	51	540	375
317-3	10	34	810	405
319-4 et 5	16	15	770	55
248-3	12	22	240	135
151-4	22	31	450	220
316-5	12	13	560	400
324-2 et 3	4	10	670	425

En ce qui concerne l'alumine et la silice, les valeurs sont beaucoup plus fortes que pour les sols ferrallitiques et les ferrugineux tropicaux. L'alumine varie de 200 à 800 ppm, avec la plupart des valeurs proches de 400-600 ppm. La silice est comprise entre 200 et 500 ppm. Le manganèse offre des valeurs qui se situent entre 20 et 80 ppm. Par contre, les teneurs en fer sont à peu de chose près les mêmes, 8 à 20 ppm, que pour les sols précédents (tabl. 6).

Les très fortes teneurs en alumine et silice peuvent s'expliquer par les très fortes teneurs en argile et l'abondance de montmorillonite dans les échantillons examinés.

5. DISCUSSION ET CONCLUSION

Les résultats fournis par cette étude sont d'ordre assez différent et ont trait aux réactifs utilisés, aux formes sous lesquelles se trouvent les éléments extraits des sols par le réactif, aux hypothèses qu'on peut formuler d'après les résultats obtenus.

5.1. RÉACTIFS UTILISÉS

Deux types de réactifs ont été employés : un réactif neutre non tamponné (chlorure de potassium normal) et une solution d'un sel tamponné dont le pH est fixé à une valeur comprise entre 7,0 et 3,0.

Le chlorure de potassium déplace de faibles quantités de produits quels que soient le sol et le produit considéré. Toutefois, en ce qui concerne le fer, les quantités sont à peu près équivalentes à celles obtenues par l'acétate d'ammonium.

L'acétate d'ammonium tamponné déplace peu d'aluminium entre pH 7,0 et 5,0, des quantités élevées de produits entre 5,0 et 3,0, avec un maximum entre pH 4,5 et 3,5. Les résultats sont, à pH 4,0, qui est la valeur retenue, beaucoup plus forts qu'avec le chlorure de potassium.

Ceci est valable pour toute la gamme des sols traités. On ne peut pas mettre en évidence un comportement particulier du fer dans une catégorie donnée de sols.

5.2. LES PRODUITS EXTRAITS

LE FER. — On aboutit aux conclusions suivantes :

Quel que soit le réactif utilisé, les résultats obtenus pour le fer sont très faibles. L'acétate d'ammonium à pH 4,0 et le chlorure de potassium extraient sensiblement les mêmes quantités de produits, quel que soit le sol. Il n'y a en effet, pas de relation apparente entre le sol, qu'il soit ferrallitique, ferrugineux tropical ou méditerranéen et le fer extrait. Il n'y a pas de relation avec la fraction (argile + limon), ni avec la teneur en fer total cristallisé ou amorphe, on ne peut davantage mettre en relation le fer avec la silice dans aucune catégorie de sol, car on extrait de la silice de tous les sols, et surtout des sols ferrallitiques et méditerranéens.

On peut donc penser que, dans aucun des sols étudiés, il n'existe d'ion ferrique susceptible d'être échangé (ce qui était d'ailleurs prévisible) ; il n'existe pas davantage de fer sous un autre état d'où il serait susceptible d'être déplacé. Les quantités de fer, toujours très faibles, sont à peu près les mêmes pour tous les sols. Elles doivent correspondre à de légères irrégularités dans les réseaux cristallins, sensibles à une très faible attaque du réactif.

LE MANGANÈSE. — Si beaucoup de sols ne livrent pas de manganèse lorsqu'ils sont traités par les réactifs étudiés, certains d'entre eux, au contraire, fournissent des quantités croissantes lorsque le pH augmente. Il y a donc lieu de penser que le manganèse bivalent échangeable est accompagné de formes à des valences plus élevées qui passent d'autant plus facilement en solution que le pH est plus acide.

LA SILICE ET L'ALUMINE. — L'extraction de quantités appréciables de silice et alumine est une donnée constante de tous les sols étudiés. Ceci est en relation avec la teneur et la nature de la fraction fine du sol. Les sols ferrugineux tropicaux et ferrallitiques ont un comportement assez voisin. Leurs constituants minéraux sont, à la gibbsite près, les mêmes ; les teneurs en argile sont plus faibles pour les premiers que les seconds. Les courbes alumine extraite/teneurs en éléments fins sont très proches l'une de l'autre. En ce qui concerne les sols méditerranéens, les teneurs sont élevées, à la fois en silice et en alumine. Ceci est à mettre en relation avec une constitution minéralogique différente (abondance de montmorillonite, au lieu de kaolinite). D'une manière générale, les sols contenant des produits alumineux (cristallisés ou amorphes) ont également des extraits alumineux élevés. Il s'agit donc, comme le pensent AYRES et al. (1965), beaucoup plus d'une dissolution que d'un échange.

On note, une nouvelle fois, que les teneurs en alumine sont beaucoup plus fortes que celles en silice. S'il s'agit bien de l'attaque des minéraux argileux, celle-ci est plus importante pour les couches octaédriques que pour les couches tétraédriques, fait qui avait déjà été observé dans l'attaque des sols par l'acide chlorhydrique et la soude (SEGALEN, 1968).

Ces minéraux argileux apparaissent donc les plus sensibles aux réactifs utilisés et susceptibles de fournir de la silice et de l'alumine. Celles-ci, libérées des minéraux argileux, suivant le mécanisme envisagé par SCHOFIELD (1949) sont susceptibles d'évoluer de manière différente. Si la concentration en silice est inférieure à celle qui a été calculée par GARRELS et CHRIST (1966), la genèse de la gibbsite est possible suivant le mode décrit par HERBILLON et GASTUCHE (1961, 1962) et confirmé par HSU et BATES (1964). Si la concentration en silice est plus élevée, on peut envisager la formation d'un minéral argileux suivant le schéma envisagé par ALTSCHULER et al. (1963). Ces réactions doivent être immédiates, car on ne constate qu'assez rarement de déplacement d'aluminium.

5.3. INTÉRÊT SCIENTIFIQUE DES RÉSULTATS OBTENUS

On peut tirer des résultats précédents quelques enseignements d'ordre général concernant le comportement des minéraux argileux dans les sols.

La percolation à travers un sol par les réactifs utilisés, a pour effet d'attaquer les minéraux argileux et d'en extraire à la fois la silice et l'alumine.

Dans un travail précédent (SEGALEN, 1968), on a montré qu'il n'existait pas, dans les sols à sesquioxides, de silice sous une forme autre que celle de minéral argileux. Par contre, on peut mettre en évidence une petite quantité d'alumine sous une forme considérée comme non cristalline. Cette alumine peut être sous forme amorphe, mais aussi résulter d'une attaque rapide et facile de la couche octaédrique des minéraux argileux. Par conséquent, on peut être amené à penser, avec DUCHAUFOUR et LELONG (1967),

que, dans certains sols à sesquioxydes, qui présentent en surface des teneurs en argile beaucoup plus faibles qu'en profondeur, sans qu'on puisse invoquer un processus de lessivage qui ne comporte qu'un entraînement purement mécanique, il s'agit d'une véritable destruction des minéraux argileux par des produits organiques. Plusieurs hypothèses peuvent être envisagées. La silice et l'alumine, provenant de l'altération des minéraux argileux, sont éliminées du profil et ne sont pas piégées par le reste du profil. Si la silice est éliminée plus vite que l'alumine, on aboutit à l'individualisation de l'alumine. Si la silice et l'alumine ne sont pas complètement éliminées, elles se recombinaient pour reformer des minéraux argileux, suivant un modèle qui pourrait être analogue à celui invoqué par ALTSCHULER et al. (1963). Les résultats obtenus sont de nature à infirmer la croyance, souvent affirmée, de l'intangibilité de la kaolinite. Ils sont de nature également à expliquer les faibles teneurs en argile des horizons supérieurs de certains sols, pour lesquels le terme « d'appauvrissement » a été utilisé par AUBERT et SEGALLEN (1966). Mais si ce mécanisme paraît pouvoir être retenu, destruction des minéraux argileux par des produits organiques, il doit, avant d'être généralisé, faire l'objet de vérifications, en utilisant des solutions plus diluées, différentes et plus complexes que celles qui ont été employées.

En ce qui concerne l'attaque proprement dite des minéraux argileux, différents processus ont été envisagés. GASTUCHE et al. (1954), dans leur étude de l'attaque des kaolinites par des réactifs comme l'acide oxalique, le nitrobenzène, etc., observent que, dans les cristallites, les feuillets glissent d'abord les uns sur les autres et que l'attaque se produit par la face plane des cristallites où des figures de corrosion aux bords parallèles à ceux des cristallites se dessinent et finissent par concerner le cristal tout entier. MILLER (1965) penche pour une attaque par les bordures se traduisant par un déchaussement des aluminium, puis des silicium. En ce qui concerne les montmorillonites, l'attaque s'effectue à la fois par les tranches et par pénétration dans les espaces interfoliaires. Quel que soit le mode d'attaque par le réactif envisagé, il est hors de doute que c'est l'aluminium atteint par la tranche ou par les cavités hexagonales qui est déchaussé le premier, tandis que la silice est beaucoup moins rapidement mise en solution (qu'il s'agisse de kaolinite ou de montmorillonite).

Par conséquent, la recherche de forme de fer facilement mobilisable par des réactifs salins, tamponnés ou non, est négative. Il existe du manganèse échangeable associé à des produits dont la solubilité augmente avec le pH. Par contre, les minéraux argileux se sont montrés très sensibles aux réactifs utilisés. Des teneurs appréciables en silice et alumine passent aisément en solution. Leur élimination complète ou partielle des profils est de nature à expliquer certains faits observés dans la nature.

REMERCIEMENTS

Les auteurs sont particulièrement reconnaissants à M. HERBILLON (univ. Cath. de Louvain) d'avoir bien voulu lire le texte et de leur avoir fait part de ses observations et critiques.

BIBLIOGRAPHIE

- ALESCHIN (S.N.), 1958. — Adsorption der Wasserstoff durch den Boden. *Int. Soc. Soil Sci. Comm.* II & IV. 1958, Hambourg, 183-187.
- ALEXANDER (G.B.), HESTON (W.M.), ILER (K.), 1954. — The solubility of amorphous silica in water. *Geochim. Cosmoch. Acta.*, 12, 123-132.
- ALTSCHULER (Z.S.), DWORNIK (E.J.), KRAMER (H.), 1963. — Transformation of montmorillonite to kaolinite during weathering *Science*, 141, 3576, 148-152.

- AUBERT (G.), SEGALIN (P.), 1966. — Projet de classification des sols ferrallitiques. *Cah. ORSTOM sér. Pédol.*, IV, 4, 97-112.
- AYRES (A.S.), HAGIHARA (H.H.), STANFORD (G.), 1965. — Significance of extractible aluminium in hawaiian sugarcane soils. *Soil Sci., Soc. Amer. Proc.* 29, 387-392.
- BARSHAD (I.), 1960. — The effect of the total chemical composition and crystal structure of soils minerals on the nature of the exchangeable cations in acidified clays and in naturally occurring acid soils. *Int. Congr. Soil Sci.* 7. 1960. Madison, vol. 2, 435-444.
- BETREMIEUX (R.), 1951. — Etude expérimentale de l'évolution du fer et du manganèse dans les sols. *Ann. agron.*, 193-295.
- BLANCHET (R.), PERIGAUD (S.), CHAUMONT (C.), NADEAU (J.C.), 1960. — Acidité d'échange et aluminium libre ou échangeable des sols. *Ann. agron.*, VI, 621-647.
- BLOOMFIELD (C.), 1957. — The possible significance of polyphenols in soil formation. *J. Sci. Food Agric.*, B, 389-392.
- BOWER (C.A.), TRUOG (E.), 1941. — Base exchange capacity determination as influenced by nature of cation employed and formation of basic exchange salts. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 5, 86-89.
- BROSSET (C.), BIEDERMANN (G.), SILLEN (L.G.), 1954. — Studies on the hydrolysis of metal ions. XI. The aluminium ion Al^{3+} . *Acta Chem. Scand.*, 8, 1917-1926.
- BURGESS (P.S.), 1923. — A method for the determination of active « Al » in acid soils. *Soil Sci.*, 15, 131-136.
- CHARLOT (G.), 1949. — Théorie et méthode nouvelle d'analyse qualitative. Masson, Paris, 328 p.
- CHARLOT (G.), 1961. — Dosages colorimétriques des éléments minéraux. Masson, Paris 379 p.
- CHENERY (G.M.), 1955. — Aluminium and the tea-bush. *Plant and soil*, 6, 174-200.
- CHERNOV (V.A.), 1954. — La nature de l'acidité des kraznozems et des sols podzoliques. *Congr. Int. Sci. Sol.* 5. 1954. Léopoldville.
- CHERNOV (V.A.), 1956. — De la nature de l'acidité du sol. *Congr. Int. Sci. Sol.* 7. 1956. Paris, vol B, 547-555.
- CHERNOV (V.A.), 1959. — Genesis of exchangeable aluminium in soils. *Sov. Soil Sci.*, 10, 1150-1156.
- DABIN (B.), 1968. — Dosage de la silice dans les extraits de sol. *Cah. ORSTOM sér. Pédol.*, VI, 2, 225-233.
- D'HOORE (J.), 1954. — L'accumulation des sesquioxides libres dans les sols tropicaux. *Public. INEAC sér. Sci.*, n° 62. Bruxelles, 132 p.
- DUCHAUFOR (Ph.), 1957. — Sur le rôle de la matière organique dans les phénomènes de lessivage et de podzolisation. *C.R. Acad. Sci.*, Paris, 245, 1155-1157.
- DUCHAUFOR (Ph.), 1963. — Note sur le rôle du fer dans les complexes argilo-humiques. *C.R. Acad. Sci.*, Paris, 256, 2657-2660.
- DUCHAUFOR (Ph.), DOMMARGUES (Y.), 1963. — Etude des composés humiques de quelques sols tropicaux et subtropicaux. *Sols Afric.*, VIII, 1, 5-19.
- DUCHAUFOR (Ph.), LELONG (F.), 1967. — Entraînement ou destruction d'argile dans les horizons éluviaux des sols lessivés. *C.R. Acad. Sci.*, Paris, 264, 2884-2887.
- EECKEMAN (J.P.), LAUDELOUT (H.), 1961. — Chemical stability of hydrogen montmorillonite suspension. *Kolloid Z.* 178, 99-107.
- FRINCK (C.R.), 1965. — Characterization of Aluminium interlayers in Soil Clays. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 29, 379-382.
- FRIPIAT (J.J.), GASTUCHE (M.C.), VAN CAMPERNOLLE (G.), 1954. — Les groupes hydroxylés de surface de la kaolinite et sa capacité d'échange ionique. *Congr. Int. Sci. Sol.* 5. 1954. Léopoldville, vol. II, 401-422.
- FRIPIAT (J.J.), VAN CAUWELAERT (F), BOSMANS (H.), 1965. — Structure of aluminium cations in aqueous solutions. *J. Phys. Chem.* 69, 2458-2461.
- GARRELS (R.M.), CHRIST (C.L.), 1965. — Solutions, minerals and equilibria. Harper and Row, New York, 450 p.
- GASTUCHE (M.C.), 1957. — L'aluminium libre en surface de la kaolinite. *Bull. Groupe Fr. Argiles*, IX, 49.
- GASTUCHE (M.C.), 1960. — Acid dissolution techniques as related to the structure of clay minerals oxides and gels. *Int. Congr. Soil Sci.* 7. 1960. Madison, vol. IV, 499-501.
- GASTUCHE (M.C.), DELVIGNE (J.), FRIPIAT (J.J.), 1954. — Altération chimique des kaolinites. *Congr. Int. Sci. Sol.* 5. 1954. Léopoldville, vol. II, 439-449.
- GILLY (G.), 1958. — Acidité et aluminium échangeable. *Ann. agron.*, 9, 679-691.
- GORBUNOV (N.I.), DZYADEVICH (G.S.), TUNIK (V.V.), 1961. — Methods of determining non silicate amorphous and crystalline sesquioxides in soils and clays. *Sov. Soil Sci.*, 11, 1252-1259.
- HERBILLON (A.), GASTUCHE (M.C.), 1962. — Synthèse et genèse de l'hydrargillite. *C.R. Acad. Sci. Paris*, 254, 1105-1107.
- HERBILLON (A.), GASTUCHE (M.C.), 1962. — Etude des complexes kaolinite-hydroxyde d'aluminium. Synthèse et genèse des trihydrates cristallins. *Bull. Groupe Fr. argiles*, XII, 8, 77-94.

- HILL (U.T.), 1956. — Direct photometric determination of aluminium in iron ores. *Anal. Chem.*, 28, 1419-1423.
- HSU (Pa Ho), BATES (T.F.), 1964. — Fixation of hydroxy-aluminium polymers by vermiculite. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 28, 163-169.
- ILER (R.R.), 1955. — The colloid chemistry of silica and silicates. Cornell Univ. Press, Ithaca N.Y., XII-324 p.
- JONES (L.H.), THURMAN (D.A.), 1957. — The determination of aluminium in soil, ash and plant materials using Eriochrome cyanine. *R.A. Plant and Soil*, 9, 131-142.
- JONES (L.H.P.), HENDRECK (K.A.), 1963. — Effects of iron and aluminium on silica in solution in soils. *Nature*, 198, 852-853.
- JOUIS (E.), LECACHEUX (M.T.), 1959. — Recherches sur les méthodes de dosage pratiques des oligo-éléments, cuivre, zinc, manganèse, dans les plantes et dans les sols en vue d'applications de routine dans les laboratoires agricoles. *Ann. agron.*, 3, 349-365.
- KALOVOULOS (J.M.), 1960. — The ageing of H clay suspensions. *Int. Congr. Soil Sci.* 7. 1960. Madison, vol. IV, 492-498.
- KLAGES (M.G.), WHITE (J.L.), 1957. — A chlorite-like mineral in Indiana soils. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 21, 16-20.
- LACROIX (A.), 1923. — Minéralogie de Madagascar. Challamel, Paris, 3 t. 624+694+450 p.
- LENEUF (N.), 1959. — L'altération des granites calco-alcalins en Côte-d'Ivoire forestière et les sols qui en sont dérivés. ORSTOM, Paris, 210 p.
- LIN (C.), COLEMAN (N.T.), 1960. — The measurement of exchangeable aluminium in soils and clays. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, vol. 24, 444-446.
- LITTLE (I.), 1964. — The determination of exchangeable aluminium in soils. *Austr. J. Soil Res.*, 2, 76-82.
- MCLEAN (E.O.), HEDDLESON (M.R.), BARTLETT (R.J.), HOLOWAYCHUK (N.), 1958. — Aluminium in soils I-Extraction methods and magnitudes in clays and Ohio soils. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 22, 382-387.
- MAIGNIEN (R.), 1958. — Le cuirassement des sols en Guinée. *Mém. Serv. Carte Géol. Als.-Lor.* n° 16. Strasbourg, 239 p.
- MILLER (R.J.), 1965. — Mechanisms for hydrogen to aluminium transformations in clays. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 29, 36-39.
- NYE (P.), GRAIG (D.), COLEMAN (N.T.), RAGLAND (J.L.), 1961. — Ion exchange equilibria involving aluminium. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 25, 14-17.
- OKAMOTO (G.), OKURA (T.), GOTO (K.), 1957. — Properties of silica in water. *Geochim. Cosmoch. Acta.*, 12, 123-132.
- PAVER (H.), MARSHALL (C.E.), 1934. — The role of aluminium in the relation of clays. *Chem. and Ind.*, 750-760.
- PINTA (M.), 1962. — Recherche et dosage des éléments traces. Dunod, Paris 726 p.
- POURBAIX (M.), 1963. — Atlas d'équilibres électro-chimiques. Gauthier Villars, Paris, 644 p.
- PRATT (P.F.), BAIR (F.L.), 1961. — A comparison of three reagents for the extraction of aluminium from soils. *Soil Sci.*, 91, 357-359.
- RICH (C.I.), 1960. — Aluminium in inter layers of vermiculite. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 24, 26-31.
- RICH (C.I.), OBENSHAIN (S.S.), 1955. — Chemical and clay mineral properties of a Red-Yellow Podzolic soil derived from muscovite schist. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 19, 334-339.
- ROBICHET (O.), 1957. — Recherches sur les oxydes de fer et de manganèse dans les sols. *Ann. agron.*, IV, 511-572.
- SCHNITZER (M.), 1959. — Interaction of iron with rainfall leachates. *J. Soil Sci.*, 10, 2, 300-308.
- SCHOFIELD (R.K.), 1949. — The effect of pH on electrical charges carried by clays. *J. Soil Sci.*, 1, 1, 1-8.
- SCHOFIELD (R.K.), TAYLOR (A.W.), 1954. — The hydrolysis of aluminium salt solution, *J. Chem. Soc.*, 18, 4445-4448.
- SEGALEN (P.), 1968. — Note sur une méthode de dosage des produits amorphes des sols à hydroxydes. *Cah. ORSTOM Sér. Pédol.* VI, 1, 105-126.
- SNELL (F. et C.), 1956. — Colorimetric methods of analysis. D. Van Nostrand, New York, 793 p.
- THOMAS (G.W.), COLEMAN (N.T.), 1964. — The fate of exchangeable iron in acid clay systems. *Soil Sci.*, 97, 229-232.
- TRAN VINH AN (J.), HERBILLON (A.), 1966. — Etude expérimentale du système SiO₂-Fe₂O₃ ; applications à la pédogenèse. *Conf. sols méditerranéens*, 1966. Madrid, 255-263.
- VENEMA (K.C.W.), 1963. — Some notes regarding mobile aluminium and iron in acid tropical soils. *Potash and tropical agriculture*, 6, 4, 67-85 et 6, 5, 85-103.
- WEY (R.), SIFFERT (B.), 1961. — Réaction de la silice monomoléculaire avec les ions Al³⁺ et Mg²⁺. in : Genèse et synthèse des argiles. *Coll. Intern. CNRS*, n° 105. Paris, 11-23.
- YUAN (T.L.), FISKELL (J.G.A.), 1959. — The extraction of aluminium from some Florida soils. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 23, 202-205.