

OFFICE DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE ET TECHNIQUE
OUTRE MER

SERVICES SCIENTIFIQUES CENTRAUX

P E D O C H I M I E

PREMIERE PARTIE

LES CONSTITUANTS MINERAUX
DES ROCHES ET DES SOLS
PAR

P. SEGALEN

ET

J.C. BRION

1981

TABLE DES MATIERES

AVANT-PROPOS.

1ÈRE PARTIE. LES CONSTITUANTS MINÉRAUX DES SOLS
ET DES ROCHES.

INTRODUCTION.

1. RAPPEL SUR LES ÉLÉMENTS ET LEURS LIAISONS.
2. LES CONSTITUANTS MINÉRAUX. 1. LES SILICATES.
3. LES CONSTITUANTS MINÉRAUX. 2. LES OXYDES, HYDROXYDES ET SELS.
4. LES ROCHES.

INDEX ET BIBLIOGRAPHIE.

2ÈME PARTIE. LES MÉTHODES D'ÉTUDE ET D'IDENTIFICATION DES
CONSTITUANTS MINÉRAUX DES SOLS.

INTRODUCTION.

5. PRINCIPES GÉNÉRAUX DES MÉTHODES D'ANALYSE QUANTITATIVE.
6. LES MÉTHODES D'ÉTUDE GLOBALE DES SOLS.
7. LES MÉTHODES D'IDENTIFICATION DES CONSTITUANTS MINÉRAUX.
8. IDENTIFICATION ET ESTIMATION DES CONSTITUANTS DU SOL. ÉTUDE DE QUELQUES PROBLÈMES.

INDEX ET BIBLIOGRAPHIE.

3ÈME PARTIE. ETUDE DE QUELQUES PROBLEMES FONDAMENTAUX, CONCERNANT LES SOLS.

INTRODUCTION.

9. EQUILIBRES EN MILIEU HOMOGENE

10. LES REACTIONS EN MILIEU HETEROGENE.

11. L'ETAT COLLOÏDAL.

12. LES CHARGES DU SOL. LA CAPACITE D'ECHANGE.

13. LES IONS COMPENSATEURS.

INDEX ET BIBLIOGRAPHIE.

4ÈME PARTIE. LA DYNAMIQUE DES PRINCIPAUX ELEMENTS ET CONSTITUANTS DANS LES SOLS.

INTRODUCTION.

14. L'ALTERATION.

15. LES SELS SOLUBLES.

16. LES SELS MOYENNEMENT OU PEU SOLUBLES.

INDEX ET BIBLIOGRAPHIE.

5ÈME PARTIE. LA DYNAMIQUE DES PRINCIPAUX ELEMENTS ET CONSTITUANTS DANS LES SOLS (SUITE ET FIN).

17. LE SILICIUM, LE TITANE ET LE ZIRCONIUM.

18. L'ALUMINIUM.

19. LE FER ET LE MANGANESE.

20. AUTRES ELEMENTS (PHOSPHORE, SOUFRE et OLIGOELEMENTS).

INDEX ET BIBLIOGRAPHIE.

6ÈME PARTIE. COMPORTEMENT DES ELEMENTS ET CONSTITUANTS DU SOL DANS DIFFERENTS MILIEUX NATURELS.

INTRODUCTION.

21. DEFINITION DE QUELQUES MILIEUX NATURELS (INFLUENCE DU CLIMAT, DE LA VEGETATION, DES ROCHES-MERES, DE LA GEOMORPHOLOGIE ET DU TEMPS).
22. LES MILIEUX EQUATORIAUX ET SUBTROPICAUX.
23. LES MILIEUX TROPICAUX.
24. LES MILIEUX DESERTIQUES ET SEMI-DESERTIQUES.
25. LES MILIEUX TEMPERES.
26. LES MILIEUX BOREAUX ET POLAIRES.
27. LES ZONES MONTAGNEUSES.

INDEX ET BIBLIOGRAPHIE.

CONCLUSIONS GENERALES.

AVANT-PROPOS

Le cours qui est proposé dans les pages qui suivent a un double objectif :

1). Etudier les lois qui régissent les relations entre les éléments, entre les constituants présents dans les sols et montrer comment ces lois s'appliquent aux sols.

2). Etudier les éléments du sol, leurs combinaisons, leur dynamique à l'intérieur des sols.

La référence à l'objet-sol, ici le pédon/objet à trois dimensions divisé en horizons, sera réalisée en permanence. Cet objet se situe dans une position particulière, à la limite de la lithosphère et de l'atmosphère. Sauf dans certaines parties des déserts, et encore, et à l'emplacement des calottes glaciaires, cet objet est continu, et il change d'un endroit à un autre. Ces variations sont régulières et graduelles, ou bien très rapides et brutales.

Dans un milieu aussi complexe que le sol, il est difficile de s'en tenir à une seule discipline comme la chimie, si importante soit-elle. L'approche doit être globale ; aussi, il est inévitable de déborder sur des disciplines voisines, comme la chimie-physique, la minéralogie, la géologie, l'hydrologie, la biologie, la géomorphologie, la climatologie... sans oublier la pédologie générale. De plus amples développements sont donnés à leur sujet dans d'autres enseignements. Si les incursions faites dans leur domaine ont été nécessaires, elles ont été aussi brèves que possible et avec un objectif limité.

Existe-t-il une chimie ou une physique du sol ? Certes, le sol est un milieu aux caractéristiques bien particulières, mais ses constituants n'échappent pas aux lois générales ; il n'y a pas de lois propres aux sols. Mais les paramètres qui agissent simultanément sont si nombreux qu'il est souvent difficile de démêler l'action précise de l'un deux.

En 1977, KITTRICK écrit "qu'avant les années 1960, beaucoup pensaient que les minéraux du sol étaient différents des substances ordinaires, qu'ils étaient tout à fait insolubles, qu'ils ne pouvaient être décrits en termes de thermodynamique élémentaire, et qu'on ne pouvait leur appliquer les mesures habituelles de solubilité".

Un des premiers objectifs de ce cours est précisément de montrer comment les lois de la physique et de la chimie s'appliquent aux sols. Mais, le danger réside bien dans l'extrapolation du laboratoire, ou la projection de schémas. Ces lois sont établies dans de la vaisselle propre, avec de l'eau dépourvue de tout ion étranger, au moyen de réactifs de pureté garantie. Or, dans les sols, les difficultés proviennent bien du fait que tout ceci n'existe pas et si l'on arrive à maîtriser quelques paramètres, beaucoup ne sont pas encore appréhendés.

Est-ce une raison pour renoncer ? Certainement pas. Mais il est bon de mettre les choses à leur place, de ne tomber dans aucun excès et de se retourner sans cesse vers la "vérité-sol". C'est ce qui sera fait continuellement dans les parties du cours consacrées à la dynamique des principaux éléments constitutifs du sol.

La mise en oeuvre de nouveaux concepts, de nouvelles disciplines, de techniques originales est permanente en science du sol. Ceux-ci n'ont pas encore apporté de solution définitive qu'on ne remette en question régulièrement. Mais, à chaque fois, c'est une contribution intéressante, quoique limitée, sinon provisoire, à la connaissance des sols.

Ce cours voudrait rappeler aussi quelles ont été les tendances dans la compréhension des phénomènes dans le passé, et présenter les perspectives qui s'ouvrent dans le présent et un avenir proche. La pédologie est riche en mouvements de va-et-vient de type pendulaire. On citera ici seulement le sort réservé aux travaux de MATTSON, au moment du développement de l'étude des minéraux argileux par les rayons X, et leur remise en honneur à l'heure actuelle avec l'importance qu'il faut attacher aux matériaux amorphes. Il y en a beaucoup d'autres de ce genre.

Enfin, si ce cours se concentre sur l'objet-sol, celui-ci est saisi dans toute sa variété et reste placé dans son cadre géographique. Les relations que ses caractéristiques peuvent avoir avec son environnement actuel et son histoire sont toujours envisagées, avec quelques détails.

Les différents chapitres sont donc consacrés à l'étude de l'application des lois scientifiques à l'objet-sol, c'est pourquoi à l'instar de la géochimie on propose de le nommer :

p é d o c h i m i e

Ce cours est à la fois ambitieux et limité. *Ambitieux* parce qu'il voudrait aborder le maximum de sujets, estimés utiles, sinon indispensables, à la compréhension de ce qui se passe dans les sols. La connaissance de la nature des roches volcaniques ou sédimentaires apparaît aussi importante que celle du produit de solubilité d'un sel ou la détermination de l'origine des charges d'un sol, lorsqu'il s'agit de comprendre ses caractéristiques actuelles et futures. *Limité*, parce que les thèmes abordés sont multiples, variés, abondamment traités par de très nombreux auteurs et qu'en faire le tour même brièvement est pratiquement impossible dans un nombre raisonnable de pages.

Beaucoup de sujets, c'est certain, mériteraient un développement plus important. Quelques uns n'ont été qu'évoqués, faute de temps et de place.

C'est pourquoi, le plus souvent possible, des ouvrages, de nombreux articles seront proposés à votre lecture. Jamais la liste offerte ne doit être considérée comme exhaustive. Le nombre d'auteurs non cités, et qui apporteront l'information qui faisait précisément défaut, est certainement encore beaucoup plus grand.

PREMIERE PARTIE

LES CONSTITUANTS MINERAUX DES SOLS ET DES ROCHES

INTRODUCTION.

1. RAPPEL SUR LES ELEMENTS ET LEURS LIAISONS.
2. LES CONSTITUANTS MINERAUX. LES SILICATES
3. LES CONSTITUANTS MINERAUX. LES OXYDES, HYDROXYDES ET SELS.
4. LES ROCHES
5. INDEX.
6. BIBLIOGRAPHIE.

Mais il existe également dans les sols d'autres constituants que les silicates. Il s'agit alors d'*oxydes* et d'*hydroxydes* (de silicium, fer, aluminium, titane pour les plus fréquents) mais aussi des *sels* très variés de constitution et de propriétés très diverses. Parmi ceux-ci, on peut citer des halogénures, sulfures, sulfates, carbonates, phosphates.

Tous ces constituants n'existent pas dans la nature à l'état isolé, mais sous forme d'agglomérats très divers formant les *roches*. Celles-ci sont présentées successivement : *vulcanites*, *plutonites*, *métamorphites*, *sédimentolites* et *pédolites* ; avec leurs caractéristiques de toute nature et leur aptitude à l'altération.

On pourra alors aborder avec sûreté les parties suivantes du cours.

CHAPITRE I

RAPPELS SUR LES ELEMENTS ET LEURS LIAISONS

1. L'ATOME ET SA CONSTITUTION.

Electrons, noyau, isotopes, masse atomique et nombre d'AVOGADRO ;
définitions.

2. CLASSIFICATION DES ELEMENTS.

Configuration générale, quelques exemples, les gaz inertes, les
éléments de transition.

3. ELECTRONEGATIVITE ET FORMATION DES IONS.

Electronégativité, ions.

4. LES TYPES DE LIAISONS.

- Liaisons de faible énergie,
ionique ou électrovalente, hydrogène, VAN DER WAALS.
- Liaisons de forte énergie,
atomique ou covalente, covalente dative ou coordinance, métal-
lique.
- Liaisons particulières,
complexes de coordination de WERNER, complexes et chelates.

5. LES EDIFICES STRUCTURAUX.

Les édifices simples, les édifices complexes, remplacements et
substitutions.

6. CONCLUSIONS.

Tous les constituants des sols sont formés d'atomes liés les uns aux autres de manières très diverses. Parmi la centaine d'éléments connus, seul un nombre restreint présente un intérêt dans les sols (Tabl.1-A). Ceux-ci ont en commun certaines caractéristiques qui vont être rappelées ci-après :

1. L'ATOME ET SA CONSTITUTION.

La connaissance de l'atome a beaucoup progressé au cours des dernières décades. Un modèle élaboré est celui que l'on doit à SOMMERFELD qui fait intervenir des nombres quantiques permettant de définir la position des électrons et les orbites de ceux-ci autour du noyau. Il suffira, pour la compréhension des problèmes du sol, de se référer au modèle RUTHERFORD-BOHR, plus simple et plus ancien, où l'on considèrerait que les électrons décrivaient des orbites circulaires en nombre limité.

Chaque atome comprend un noyau, constitué de protons chargés positivement, de neutrons non chargés et entourés d'électrons, en nombre variable, chargés négativement. L'ensemble noyau et électrons forment l'atome très faiblement occupé par la matière, donc surtout constitué de vide.

Caractéristiques des électrons - Chaque électron est caractérisé par :

une masse m_e : $0,91085 \cdot 10^{-30}$ Kg

une charge e : $- 1,60207 \cdot 10^{-19}$ C

Les électrons sont situés sur des orbites ou trajectoires privilégiées qu'ils décrivent autour du noyau. Le nombre d'électrons situés sur chaque orbite est défini, le nombre total étant propre à un élément donné. On considère que différents électrons ont des chances de se trouver sur des niveaux déterminés, et dénommés K, L, M, N, O, P, Q. On peut préciser davantage les caractéristiques des électrons à

chacun de ces niveaux (Fig. 1-1).

a) A chaque niveau est attribué un *nombre quantique principal* n

Niveau	Nombre quantique n
K	1
L	2
M	3
N	4
O	5
P	6
Q	7

La distance des électrons au noyau augmente avec le carré de n . On parlera de "*couche extérieure*", celle qui a la valeur de n la plus élevée et qui intéresse surtout le chimiste (et le pédologue), et de "*couches profondes*", celles qui ont le nombre quantique le plus faible comme K ou L.

b) Un électron, situé sur un niveau donné, pourra être dans différents états caractérisés par un *quantum azimuthal* l . Ces différents états s'appliquent aux sous-couches d'un niveau n et sont désignés par des lettres s, p, d, f... telles que :

sous-couches	valeur de l	Nombre maximum d'électrons
s	0	2
p	1	6
d	2	10
f	3	14

Chaque niveau a un nombre de sous-couches bien déterminé :

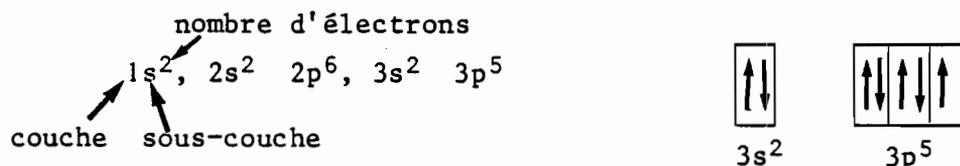
Niveau	Nombre quantique principal n	Sous-couches	Nombre maximum d'électrons
K	1	s	2
L	2	s et p	2+6
M	3	s, p et d	2+6+10
N	4	s, p, d et f	2+6+10+14

Le remplissage des couches se fait par ordre d'énergie croissante, en commençant par les plus basses, les niveaux d'énergie devenant de plus en plus voisins à mesure que n augmente. Ces niveaux ne sont pas tous dans l'ordre des nombres quantiques croissants : le niveau 4 s est plus bas que 3 d d'où remplissage de 4 s avant 3 d. Cette particularité sera précisée à propos des éléments de transition lors de l'étude de la classification des éléments selon MENDELEEFF.

c) Un électron est aussi caractérisé par son *moment magnétique m*, lorsqu'il tourne autour du noyau dans un champ magnétique.

d) Le *nombre quantique de spin s*, définit le mouvement propre de l'électron en rotation sur lui-même. s peut prendre deux valeurs : $-\frac{1}{2}$ et $+\frac{1}{2}$. On représente l'orbitale atomique par une case quantique où deux électrons de spin opposé seulement sont admis.

Exemple : Expression électronique de l'atome de chlore (z = 17).



Dans la représentation des orbitales atomiques, une case, c'est-à-dire une orbite, renferme au plus 2 électrons.

S'il n'y en a qu'un, l'électron est dit célibataire et il a tendance, pour acquérir la stabilité maximum, à se lier à un autre électron du spin opposé. On dit alors que les électrons sont appariés.

Caractéristiques du noyau - Chaque noyau est constitué :

- de particules lourdes chargées nommées *protons* (p) dont les caractéristiques sont :

. masse d'un proton $m_p = 1836 \text{ me}$

. charge d'un proton = + e

- de particules non chargées ou *neutrons* (n) dont la caractéristique est :

. masse d'un neutron $m_n = 1838 \text{ me}$

Les *nucléons* constituent des particules lourdes regroupant les protons et les neutrons. Leurs dimensions sont 10^{-4} à 10^{-5} fois celles de l'atome et leur masse 99,9% de celle de l'atome.

Donc chaque atome est caractérisé par :

- un nombre de protons Z (numéro atomique ou nombre de charge)
- un nombre de neutrons N
- un nombre de masse (nombre de nucléons)

$$A = Z + N$$

Pour chaque élément, on indique son numéro atomique (en bas et à gauche) et son nombre de masse (en haut et à gauche), comme par exemple :

1	12	14
H	C	N
1	6	7

L'hydrogène possède l'atome le plus simple avec un seul proton et un seul électron périphérique. Lorsque cet électron est perdu, il reste un ion hydrogène possédant une charge positive. Il est d'usage courant d'identifier proton et ion H^+ .

Isotopes. Chaque atome possède donc un nombre fixe de protons, Z , correspondant au numéro atomique. Mais le nombre de neutrons peut être variable, ce qui entraîne un changement du nombre de masse. Pour chaque espèce, on aura des atomes de même numéro atomique, mais de nombre de masse différente. On les nomme *isotopes*. Exemples :

	1		2		3
Hydrogène	H		H		H
	1		1		1
	<i>Protium ou Hydrogène léger</i>		<i>Deutérium</i>	<i>Tritium</i>	
	12		13		14
Carbone	C		C		C
	6		6		6
	35		37		
Chlore	Cl		Cl		
	17		17		
	235		238		
Uranium	U		U		
	92		92		

On désigne, le plus souvent, chaque isotope par son numéro atomique. On dira, par exemple: Carbone 14, Azote 15 etc...

Dans la nature, les divers isotopes existent en proportions variables. Ces isotopes ont des propriétés chimiques identiques, mais des caractéristiques physiques différentes. C'est à ces dernières qu'on s'adresse pour les séparer en utilisant par exemple la diffusion, la centrifugation, la distillation, l'électrolyse (séparation des uranium 235 et 238 sous forme de UF_6 gazeux à travers des parois poreuses)

Masse atomique et nombre d'Avogadro.

La masse atomique de chaque élément est un nombre relatif qui a pour base, depuis 1961, l'isotope le plus abondant du carbone.

12			
C	98,9 %	(C naturel : 12,011)	
6			

$^{13}_6\text{C}$ 1,1%

On définit une unité de masse atomique, le dalton telle que :

$$^{12}_6\text{C} = 12 \text{ daltons}$$

Cette référence établie, on peut calculer le *nombre d'Avogadro* N, comme le nombre réel d'atomes identiques dans un atome représenté par son symbole :

$$N = 6,02252 \times 10^{23}$$

Les masses atomiques sont exprimées en grammes. L'hydrogène a pour masse atomique 1,00797 g. C'est un mélange de deux isotopes représentant N atomes vrais (le tritium est artificiel).

Quelques définitions -

- Masse moléculaire :** Somme des masses atomiques des atomes constituant la molécule.
- Atome gramme :** Quantité de corps simples dont la masse en grammes est exprimée par la masse atomique de l'élément considéré.
- Molécule gramme :** Quantité de substances dont la masse en grammes est exprimée par la masse moléculaire de la substance considérée.
- Mole :** Ensemble de N particules identiques qui peuvent être des atomes, des ions, des électrons. N est le facteur permettant de passer de la particule à la mole. On emploie les termes de moles d'ions, moles d'électrons etc...

2. CLASSIFICATION DES ELEMENTS.

Configuration générale (Tab.1-B) :

Elle est due à MENDELEEFF chimiste russe du XIXe siècle.

Cette classification met en évidence la périodicité naturelle des propriétés des éléments classés selon leur rang ou numéro de case, appelé numéro atomique (et non selon leur masse atomique).

Horizontalement, on distingue sept périodes, les six premières renferment respectivement : 2, 8, 8, 18, 18, 32 éléments. La dernière est incomplète.

On observe dans la partie droite, des éléments ayant des caractères de "métalloïde" (qui acceptent facilement des électrons) tandis que vers la gauche, les caractères sont ceux de "métal" (qui peuvent céder leurs électrons périphériques). Il existe également un nombre d'éléments dits intermédiaires.

La première période ne comprend que deux éléments : l'hydrogène avec un proton et un électron $1s^1$, l'hélium gaz inerte avec deux protons et 2 électrons $1s^2$, la couche K est alors remplie.

L'hydrogène, par sa petite taille et ses propriétés particulières (il peut perdre ou gagner un électron) peut être considéré comme un élément à part dans la classification.

Ensuite, chaque période commence par un métal alcalin pour aboutir à un gaz inerte, et l'on passe d'un élément à l'autre en augmentant le nombre de protons, donc d'électrons, d'une unité. Ainsi, la seconde période, qui comprend huit éléments, commence par le lithium pour aboutir au néon qui possède huit électrons sur sa couche extérieure (couche L) (Fig.1-2 et 1-3).

De même, la troisième période commence par le sodium (couche M) pour aboutir à l'argon qui possède de même huit électrons sur sa couche extérieure.

La périodicité de la constitution électronique externe entraîne une périodicité des propriétés chimiques. En effet, verticalement, les

éléments sont dans les mêmes colonnes, rassemblées en familles à propriétés analogues comme les alcalins, les alcalino-terreux, les métaux de transition, les terres rares, les familles du bore, du carbone, de l'azote, de l'oxygène, les halogènes et les gaz inertes.

Exemples de variation régulière des propriétés des éléments.

Oxydes	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	Cl ₂ O ₇
X ₂ O _n	n=1	n=2	n=3	n=4	n=5	n=6	n=7
Fluorures	NaF	MgF ₂	AlF ₃	SiF ₄	PF ₅	SF ₆	
X F _n	n=1	n=2	n=3	n=4	n=5	n=6	

Exemples de similitude des propriétés en famille (colonne)

N	N ₂ O ₅
P	P ₂ O ₅
V	V ₂ O ₅

Les gaz inertes.

La dernière colonne est occupée par les gaz inertes qui, avec huit électrons sur leur couche périphérique, appelée octet, (sauf l'hélium qui en a deux) sont particulièrement stables.

Ils ne sont pas tous rares puisque l'atmosphère renferme 1% d'argon, ni totalement inertes puisqu'ils peuvent former des fluorures (Xe F₄), (K₂F₄). Ils font cependant partie des gaz mineurs que contient l'atmosphère.

Z			K	L	M	N	O	P
2	Hélium	He	2					
10	Néon	Ne	2	8				
18	Argon	Ar	2	8	8			
36	Krypton	Kr	2	8	18	8		
54	Xénon	Xe	2	8	18	18	8	
86	Radon	Rn	2	8	18	32	18	8

Cependant, la remarque concernant la stabilité des gaz inertes à huit électrons (ou à deux électrons pour l'hélium) s'applique à de nombreux atomes s'associant pour créer un édifice chimique. Ces atomes, par leur association, tendent en effet à réaliser l'environnement électronique du gaz inerte le plus proche dans la classification. Ainsi, le lithium, en perdant un électron, le beryllium en perdant deux électrons tendront à ressembler à l'hélium. L'oxygène en gagnant deux électrons, le fluor en gagnant un électron, le sodium en perdant un électron tendront à ressembler au néon. Cette règle n'est pas absolue mais, malgré de nombreuses exceptions (certains éléments tendent à la formation d'un environnement à 12 ou 16 électrons dans les complexes de WERNER), elle garde une importance considérable.

Les éléments de transition -

Si la quatrième couche (N) commence à se constituer à partir du potassium et du calcium, dès le scandium, les électrons supplémentaires vont compléter la troisième couche déjà occupée par huit électrons ($3s^2, 3p^6$) en conservant en principe les deux électrons ($4s^2$) de la quatrième couche.

Ces éléments dits de transition ont pour caractéristique une couche d'électrons incomplète autre que la couche externe.

Le même phénomène se produit sur l'orbite suivante. La faible différence d'énergie entre les orbites externes et dernières entraîne des valences variables.

Exemples : valences du fer : 2 à 6

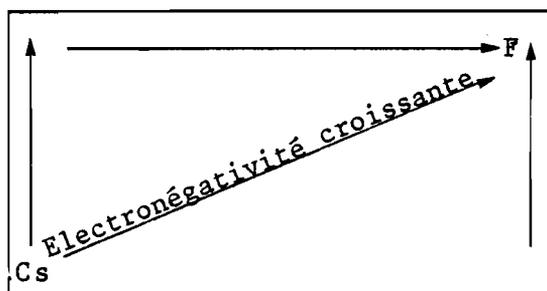
valences du manganèse : 2 à 7

3. ELECTRONEGATIVITE ET FORMATION DES IONS.

La notion d'électronégativité est due à PAULING et elle permet de mieux comprendre le comportement chimique des éléments.

L'électronégativité d'un atome traduit sa tendance à attirer à lui les électrons, et cette attraction est d'autant plus forte que son électronégativité est grande.

Ainsi, dans la classification des éléments, l'échelle d'électronégativité croît du césium qui possède la plus petite électronégativité, au fluor qui possède la plus grande, de bas en haut et de gauche à droite.



Il s'ensuit que :

Les éléments les plus électronégatifs, plus particulièrement les halogènes acceptent facilement un électron.

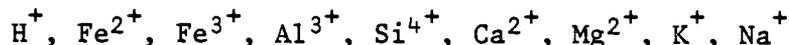
Les éléments les moins électronégatifs comme les alcalins, cèdent facilement un électron.

Dans les deux cas on obtient un *ion*, c'est-à-dire un atome ayant acquis une charge :

- positive et alors c'est un cation (comme Na^+)
- négative et alors c'est un anion (comme Cl^-)

Cet atome chargé possède la configuration du gaz inerte le plus proche avec sa couche extérieure à huit électrons (ou à deux s'il ressemble à l'hélium, l'ion hydrogène H^+ étant un cas particulier).

Exemple de cations :



Ti^{3+} , Ti^{4+} , Mn^{2+} , Mn^{3+} , Mn^{4+} etc.....

Exemple d'anions :

F^{-} , Cl^{-} , S^{2-} , O^{2-}

4. LES TYPES DE LIAISONS.

Les gaz inertes mis à part, la plupart des atomes présentent une affinité qui les poussent à se lier à eux-mêmes ou à d'autres atomes pour constituer des molécules ou des ions composés.

Les associations stables respectent, en principe, la règle de l'octet (huit électrons périphériques, ou deux électrons s'il s'agit de l'hélium), les électrons célibataires devant être appariés lors de la liaison.

On distingue plusieurs types de liaison en fonction de l'énergie nécessaire à leur rupture :

A. *LES LIAISONS DE FAIBLE ENERGIE.* Telles sont :

- . *La liaison ionique*
- . *La liaison hydrogène*
- . *Les liaisons de VAN DER WAALS*

B. *LES LIAISONS DE FORTE ENERGIE.* Telles sont :

- . *La liaison atomique ou covalente*
- . *La liaison covalente dative (ou de coordinance ou liaison semi-polaire).*
- . *La liaison métallique.*

A propos de ces liaisons, rappelons que les forces existant entre les atomes sont d'origine électrique et que l'énergie de la molécule est naturellement plus faible que la somme des énergies des atomes pris individuellement.

A. LES LIAISONS DE FAIBLE ENERGIE (1 à 8 Kcal/mole)

La liaison ionique pure ou électrovalente -

La cohésion des ions est assurée par des forces électrostatiques sans interpénétration des nuages électroniques. En fait, on ne peut parler de molécules de Na Cl ou de Ca Cl₂, l'édifice cristallin étant formé de cations et d'anions qui s'attirent et se répartissent régulièrement (il y a autant de Na⁺ que de Cl⁻). Les cristaux ne sont que des agrégats d'ions de signe opposé, liés avec une certaine énergie cohésive appelée *énergie réticulaire* (Fig.1-4).

En solution ou à l'état fondu, les ions peuvent se mouvoir, sont indépendants les uns des autres et conduisent le courant électrique. Les acides, les bases, les sels relèvent de cette catégorie de liaison. Les composés ioniques sont solubles dans les solvants polaires (H₂O).

REMARQUE - Les cations sont plus petits que les atomes dont ils proviennent (Tab.1-C) :

rayon ionique de Na⁺ 0,95 Å
 rayon atomique de Na 1,86 Å

La perte d'un électron entraîne en effet, une contraction du volume du nuage électronique.

- Les anions sont plus gros que les atomes dont ils proviennent pour la raison inverse (Tab.1-D) :

rayon ionique de F⁻ 1,36 Å
 rayon atomique de F 0,64 Å

La liaison hydrogène -

L'hydrogène, étant électropositif, a tendance à repousser les électrons vers le reste de la molécule donc à se charger positivement. Il s'établit entre cet H chargé positivement et un atome d'une autre molécule et chargé négativement, une liaison électrique dite *liaison hydrogène*.

Cette liaison peu solide (1 à 8 kilocalories par mole) est facilitée par la petite taille de l'atome hydrogène dont l'approche est maximale.

- Exemple : - l'eau qui peut être formulée $(H_2O)_n$ (Fig.1-5)
 - l'alcool dans l'eau (Fig.1-6)
 - les acides organiques associés deux à deux (Fig.1-7)
 - fermeture d'un cycle (Fig.1-8)

Les liaisons de VAN DER WAALS -

Entre molécules neutres, il peut exister des liaisons, dites de VAN DER WAALS, qui modifient certaines propriétés physiques : point de fusion, viscosité, point d'ébullition.

En effet, les molécules qui présentent des dipôles permanents, centre de gravité des charges positives et négatives non superposés, agissent les unes sur les autres (interactions de KEESOM) ou agissent sur les molécules neutres mais polarisables provoquant des déplacements de charge par induction (interactions de DEBYE). Le dipôle peut être temporaire, mais provoquer aussi, par rapprochement avec une autre molécule, un dipôle induit (interactions de LONDON).

Ces interactions sont complexes dans ce type de liaison et ce qui est permanent s'ajoute à ce qui est induit (Ex. NH_3 liquide).

B. LES LIAISONS DE FORTE ENERGIE.

La liaison atomique ou covalente (20 à 100 Kcal/mole) (Fig.1-9) -

Cette liaison résulte de la mise en commun par chaque atome d'un \bar{e} célibataire. Il en résulte un doublet formé d'atomes de spins opposés.

Là, les nuages électroniques s'interpénètrent et entraînent la formation de molécules individualisées ; ces molécules ne sont pas solubles dans les solvants polaires mais solubles dans les solvants organiques non ionisants où elles ne conduisent pas le courant électrique.

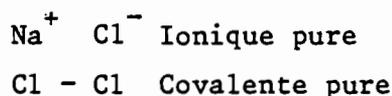
Il existe plusieurs variantes dans la liaison covalente.

a) *Liaison covalente pure.*

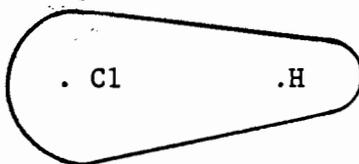
Tel est le cas des molécules simples : H_2 , N_2 , Cl_2 , O_2 où il y a mise en commun de deux électrons dont chacun est fourni par chacun des atomes ; la molécule ne présente aucune polarité.

b) *Liaisons mixtes.*

En fait, rares sont les liaisons purement ioniques ou purement covalentes.



Si nous considérons le gaz HCl , où Cl attire plus les électrons que H dans la molécule, il y aura déplacement du nuage électronique et polarisation.



ce qui s'écrit $H \rightarrow Cl$
 ou $H \curvearrowright Cl$
 ou $H^{\delta+} - Cl^{\delta-}$

Il existe donc, dans certaines liaisons covalentes, un caractère ionique partiel mis en évidence par PAULING et prédominant lorsque $\Delta EN > 1,9$ (ΔEN = différence entre les électronégativités des atomes).

Si l'on considère par exemple les combinaisons du chlore avec les autres éléments, celles obtenues avec les éléments du groupe I, II et III sont à caractères ioniques, par contre les chlorures de titane, d'étain sont des liaisons à prédominance covalente.

Liaison covalente dative (ou coordinance ou liaison semi-polaire)
 (Fig.1-10).

Alors que dans la liaison covalente, la formation du doublet est un phénomène bilatéral, chaque atome en donnant la moitié, la liaison covalente dative est caractérisée par le fait que le doublet est entièrement fourni par un atome dit *donneur* à l'atome *accepteur*.

Le terme de semi-polaire provient du fait que le donneur tend à devenir positif, l'accepteur négatif.

Les accepteurs sont généralement des métaux dont la couche externe n'est pas saturée, les donneurs sont le plus souvent des métalloïdes car ils possèdent des doublets libres.

En chimie des sols, on pourra rencontrer dans le rôle d'accepteur : Fe, Mg, Al, O.

dans celui de donneur : O, OH⁻, N, S.

Les composés du soufre permettent d'illustrer ce type de liaison (Tab.1-E).

Le soufre avec ses six électrons périphériques, peut former des liaisons covalentes avec OH et fixer un ou deux oxygènes supplémentaires (Fig.1-11).

Dans l'acide sulfoxylique, il y a covalence normale entre le soufre et les deux oxydriles, il subsiste deux doublets disponibles. Le premier sert à fixer un oxygène dans l'acide sulfureux, le second un autre oxygène dans l'acide sulfurique.

Des séries identiques peuvent être écrites avec les dérivés oxygénés du chlore, depuis l'acide hypochloreux jusqu'à l'acide perchlorique, ou bien avec du phosphore depuis l'acide hypophosphoreux jusqu'à l'acide phosphorique.

La liaison métallique (rare dans les sols) -

Les métaux se distinguent des autres éléments par leurs propriétés physiques particulières : conductibilité, ductilité, malléabilité, éclat.

Ces propriétés sont dues à un type de liaison spécifique : la liaison métallique. On admet dans un cristal une sorte de covalence entre les atomes identiques, où les électrons externes communautaires oscillent entre différentes positions possibles entre ces atomes. Cette résonance s'étend aux trois dimensions rendant les électrons relativement indépendants.

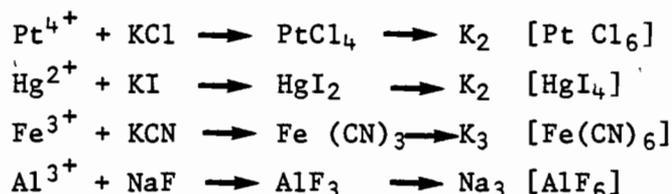
Notons que les métaux se trouvent dans la partie gauche de la classification périodique où il y a peu d'électrons sur les couches périphériques et que, de la possibilité de circulation plus ou moins grande de ces électrons, dépendent une qualité de conducteur, semi-conducteur et isolant.

C. LIAISONS PARTICULIÈRES.

De nombreux corps chimiques composés ne peuvent s'expliquer qu'en faisant intervenir plusieurs types de liaisons entre les différents éléments constituants tels sont les complexes de coordination (ou de WERNER), les complexes et les chélates.

Complexes de coordination (ou de WERNER).

Lorsque l'on met en contact certains cations avec des anions, on obtient des précipités qui se dissolvent dans un excès de réactif.



Dans tous les nouveaux composés obtenus :

a) les métaux ont perdu le caractère de cation qu'ils avaient au départ. Si l'on effectue une électrolyse, Pt, Hg, Fe et Al vont vers l'anode en même temps que Cl, I, CN et F, tandis que Na et K vont seuls à la cathode.

b) tout se passe comme si $[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ $[\text{PtCl}_6]$ constituent les anions $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{--}$ et $[\text{PtCl}_6]^{--}$, où les métaux Fe et Pt sont camouflés, entourés par 6CN et 6Cl.

Les métaux se comportent comme des accepteurs d'électrons tandis que les CN, F, Cl sont des donneurs, ils disposent en effet de doublets disponibles, mais la saturation de la couche extérieure se fait à douze électrons (et non plus à huit).

Cas de la cryolithe (Fig.1-12).

Trois F mettent en commun un électron avec Al, tandis que trois autres, qui lui cèdent un doublet, s'unissent à trois Na^+ par une liaison ionique... En fait, la distinction entre les différents F n'est pas possible, tous les F sont identiques.

La notion de liaison entre deux atomes, les électrons étant considérés comme localisés sur chacun d'eux, perd ici son sens précis. Les interactions se manifestent dans tout le réseau. Ce sont des combinaisons d'orbitales atomiques réparties à travers ce réseau et suivant certaines symétries qui permettent la description de l'édifice.

On pourra ici isoler le groupe complexe $(\text{Al F}_6)^{3-}$, gros anion octaédrique où Al est entouré par 6 F ; on dira que le nombre de coordination de Al est six. Chaque métal est ainsi caractérisé par un *nombre de coordination* ou *indice de coordination* qui indique le nombre de particules (ions ou molécules) liés à l'atome central, le type d'association étant de ceux déjà étudiés. Les nombres de coordination 5, 7, 9, 10 et 11 sont exclus pour des raisons de géométrie (Tabl.1-F).

Parmi les éléments qui nous intéressent, nous retiendrons les suivants :

Al^{3+}	6 et 4
Fe^{2+} et Fe^{3+}	6
Mg^{2+}	6
Si^{4+}	4

Complexes et chélates.

Lorsque les donneurs d'électrons sont indépendants entre eux, (c'est le cas de $(\text{Al F}_6)^{3-}$ ou $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$) la structure est appelée *complexe*. Lorsque les donneurs sont reliés entre eux par l'intermédiaire d'une grosse molécule organique à deux fonctions ou plus (polyalcool, polyphénol, acidephénol etc.), la structure obtenue est appelée *chélate*, du grec "chela" pince, car l'accepteur est pris comme dans une pince (Fig.1-13).

5. LES EDIFICES STRUCTURAUX.

Les édifices structuraux simples ; leur mode de détermination.

L'édifice structural le plus stable est celui qui nécessite pour sa constitution le minimum d'énergie. On a pu calculer (KOSSEL et MAGNUS) l'énergie à mettre en oeuvre pour assurer la stabilité des divers édifices. Cette stabilité est assurée lorsque le maximum d'ions constitutifs sont en contact les uns avec les autres. Chaque cas pose un problème de géométrie plane ou dans l'espace relativement simple. Nous allons en examiner quelques uns.

Détermination géométrique. Les édifices à examiner sont constitués par un cation de rayon r' généralement plus petit que les anions de rayons r qui l'entourent. L'édifice est déterminé par le rapport cation/anion. Si ce rapport est très faible la structure sera simple : triangle équilatéral. Plus ce rapport augmente et plus l'édifice devient complexe. Nous examinerons successivement le triangle équilatéral, le tétraèdre, l'octaèdre, le cube, le prisme hexagonal. Pour tous les calculs, les ions sont assimilés à des sphères rigides. La structure sera la plus stable lorsque tous les ions arrivent au contact ou bien lorsque la distance la plus faible est atteinte. Pour chaque cas, on calculera le rapport des rayons ioniques. $\rho = \frac{r'}{r}$ (Tabl. 16).

a) *Cas du triangle équilatéral* (Fig. 1.14a).

La stabilité maximum est assurée lorsque le cation de rayon r' est en contact avec trois anions de rayon r .

Soit un triangle équilatéral de côté $a = 2r$

La hauteur $h = a \sqrt{\frac{3}{4}}$

Or les hauteurs se coupent au $\frac{2}{3}$ donc

$$\frac{2}{3} h = r + r'$$

$$\frac{2}{3} \cdot \frac{a\sqrt{3}}{2} = r + r'$$

Comme $a = 2r$

$$\frac{2}{\sqrt{3}} r = r + r'$$

En divisant par r

$$\frac{2}{\sqrt{3}} = 1 + \frac{r'}{r} \quad \text{d'où} \quad \rho = \frac{r'}{r} = \frac{2}{1,73} - 1 = 0,15$$

Ainsi le triangle équilatéral est stable pour un rapport minimal des rayons $\frac{r'}{r} = 0,15$.

b) *Cas du tétraèdre* (Fig. 1 14b).

Chaque cation est au contact de quatre anions dont les centres sont aux sommets d'un tétraèdre soit :

A, B, A', B' les centres de ces anions

C le centre du cation.

$$A B = a = 2 r$$

$$A B^2 = A H^2 + B H^2$$

$$C A = r + r'$$

$$A B^2 = A H^2 + \frac{4}{9} B H'^2$$

$$A H = \frac{4}{3} (r + r')$$

$$A B^2 = A H^2 + \frac{4}{9} (A B^2 - \frac{A B^2}{4})$$

$$B H = \frac{2}{3} B H'$$

$$A B^2 = A H^2 + \frac{A B^2}{3}$$

$$A H^2 = \frac{2}{3} A B^2$$

En remplaçant AH par $\frac{4}{3} (r + r')$ et AB par 2r :

$$3 r^2 = 2 (r + r')^2$$

$$\rho = \frac{r'}{r} = \frac{\sqrt{3}}{\sqrt{2}} - 1 = 0,22$$

Donc si le rapport des rayons ioniques est voisin de 0,22 l'édifice le plus stable sera le tétraèdre.

c) *Cas de l'octaèdre* (Fig. 1 14c).

L'octaèdre dérive du cube par troncature sur les sommets. Chaque sommet de l'octaèdre est au centre des faces du cube, de côté a.

La stabilité est maximum lorsque le contact est assuré.

On aura alors :

$$2 (r + r')^2 = (2 r)^2$$

$$\text{d'où } \rho = \frac{r'}{r} = 0,41$$

Lorsque le rapport des rayons ioniques est 0,41, la figure la plus stable est l'octaèdre.

d) *Cas du cube (Fig.1.14d)*

L'édifice est stable lorsque le cation vient en contact avec deux anions de sommets opposés, tous les anions étant en contact entre eux.

Lorsque le contact prévu est assuré on a :

$$a \sqrt{3} = 2 (r + r')$$

$$a = 2 r$$

$$2 r \sqrt{3} = 2 (r + r')$$

$$\rho = \frac{r'}{r} = \sqrt{3} - 1 = 0,73$$

Le cube est stable lorsque le rapport des rayons ioniques est de 0,73.

e) *Cas du prisme hexagonal, ou dodécaèdre*

L'ion central K^+ est jointif avec 6 O de la couche supérieure et 6 O de la couche inférieure. Le rapport ρ est alors de 1 ($\rho = \frac{r'}{r}$).

Le rayon ionique, exprimé en angström, et le rapport $\rho = \frac{r'}{r}$ où r' désigne le rayon du cation et r celui de l'anion (ici oxygène), sont des éléments permettant de caractériser les structures qui entrent dans la formation des minéraux des sols et des roches.

Les édifices complexes.

Il existe, dans les sols, de nombreux constituants dans lesquels interviennent les diverses structures qu'on vient de passer en revue. Ces structures peuvent exister seules, ou bien on peut en rencontrer plusieurs en même temps.

Pour les silicates, un certain nombre d'arrangements sont possibles ; deux règles établies par PAULING doivent être respectées.

1) Chaque ion positif est entouré par un nombre d'ions négatifs déterminé par le rapport des rayons.

2) Chaque ion positif partage ses charges avec les ions négatifs voisins de manière à assurer la neutralité de l'édifice. Si un ion positif de charge $Z e$ est entouré de n ions négatifs, la force électrostatique du lien sera $\frac{Z}{n} e$.

Il peut exister dans un composé plusieurs types de liaisons : ionique, de covalence normale, de coordination, hydrogène.

Organisation des tétraèdres. Les tétraèdres peuvent être isolés, reliés par deux, en cycles, en files simples ou doubles, en feuillets continus, former un réseau tridimensionnel.

Organisation des octaèdres. Les octaèdres constituent des feuillets de divers types (gibbsite, diaspore ou boehmite) ou bien des files (rutile, silicates de métamorphisme).

On peut avoir dans les minéraux divers types d'arrangement, des tétraèdres et octaèdres, auxquels viendront s'ajouter des cubes ou des prismes hexagonaux (logement du potassium dans les micas par exemple). De nombreux exemples seront examinés lors de la présentation des minéraux (Chap. 2 et 3).

Remplacements et substitutions.

Il est très courant qu'un ion prenne la place d'un autre. Dans ce texte on utilisera les mots : remplacement et substitution, avec l'acception suivante :

Remplacement : Ce mot est utilisé lorsqu'un ion prend la place d'un autre de même taille et de même valence. Ceci ne se traduit pas par un bouleversement du réseau ni par un déficit de charge. Exemple : Mg^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} peuvent se remplacer.

Substitution : Ce mot est utilisé lorsqu'un ion prend la place d'un autre de taille à peu près identique mais de valence différente. Lorsque Al^{3+} prend la place de Si^{4+} , ou Mg^{2+} celle de Al^{3+} ou Fe^{3+} , le déficit de charge nécessite la présence de cations compensateurs (généralement K^+ , Na^+ , Ca^{2+} ou Mg^{2+}).

6. CONCLUSIONS.

En conclusion à ce chapitre, quelques remarques importantes peuvent être formulées :

Sur tous les éléments qui ont été identifiés dans l'écorce terrestre, seulement une vingtaine jouent un rôle particulier dans les sols (cf. Tab. 1-A). Parmi ceux-ci seulement onze (H, O, Si, Al, Ti, Fe, Mn, Mg, Ca, Na, K) forment à eux seuls environ 99% de l'écorce terrestre).

Tous ces éléments ont une structure propre : noyaux avec protons et neutrons, électrons périphériques.

Les liaisons se font essentiellement par l'intermédiaire des électrons et il est exceptionnel qu'un seul mode de liaison intervienne.

Un certain nombre d'édifices ou de configurations géométriques sont connus dans les constituants minéraux du sol. Ils sont commandés par les rayons ioniques des éléments et en particulier par le rapport des rayons des cations et des anions (le plus courant de ceux-ci étant l'anion oxygène). Si l'on peut tenter d'établir des règles concernant le type d'édifice dans lequel un élément va apparaître, il est aussi très courant de trouver un élément dans deux types d'édifice différents.

Dans l'étude du sol, l'élément *hydrogène* et surtout l'ion qui lui correspond (désigné très souvent par le "proton"), par sa petite taille et sa réactivité exceptionnelle, et l'*eau*, par son abondance, ses molécules et les ions qui en dérivent, sont particulièrement importants (cf. Chapitre 9).

1. Eléments majeurs, servant à former les constituants du sol

H, O - Si, Al, Fe, Ti, Na, Ca, Mg, K, Mn, C, N, P, S, Cl

Les teneurs varient de 10% à 0,1%

2. Eléments mineurs, rarement importants comme constituants, mais présents dans les sols.

Ba, Zr, Sr, Cr, Rb, V, Ni, Zn, Li, Ga, Pb, Cu, B, Y, La, As, Co, Sn, Be, Mo, Se, Ag.

Les teneurs varient de 0,1% à 0,1ppm.

3. Les autres éléments dont certains pourraient être considérés comme éléments mineurs (par exemple : Hg, Cd...).

Tableau 1-A : Les éléments d'intérêt pédologique.

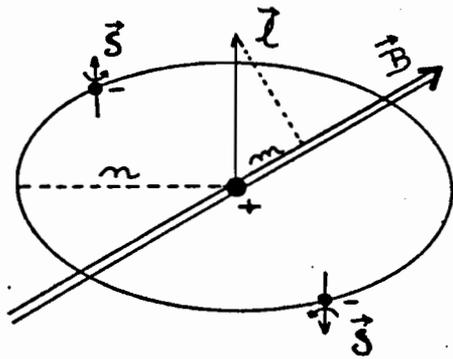


Fig. 1-1. Représentation schématique des quatre nombres quantiques.

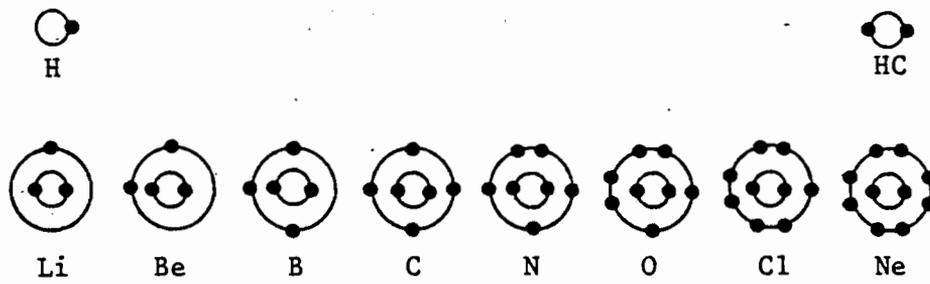


Fig. 1-2. Première et deuxième "lignes" ou "périodes" du tableau de MENDELEEFF.

Couche Métal	K	L	M	N	O	P	gaz inerte
Li	2	1					Ne
Na	2	8	1				Ar
K	2	8	8	1			Kr
Rh	2	8	18	8	1		Xe
Cs	2	8	18	18	8	1	Rd

Fig. 1-3. Electrons des métaux alcalins.

Période	1 ^o								2										
	H 1,00797								He 4,0026										
	0	I	II	III	IV	V	VI	VII	0										
II ^o	2 He 4,0026	3 Li 6,939	4 Be 9,0122	5 B 10,811	6 C 12,01115	7 N 14,0067	8 O 15,9994	9 F 18,9984	10 Ne 20,183										
III ^o	10 Ne 20,183	17 Na 22,9898	12 Mg 24,312	13 Al 26,9815	14 Si 28,086	15 P 30,9738	16 S 32,064	17 Cl 35,453	18 Ar 39,948										
IV ^o	18 Ar 39,948	19 K 39,102	20 Ca 40,08	21 Sc 44,956	22 Ti 47,90	23 V 50,942	24 Cr 51,996	25 Mn 54,9381	26 Fe 55,847	27 Co 58,9332	28 Ni 58,71	29 Cu 63,54	30 Zn 65,37	31 Ga 69,72	32 Ge 72,59	33 As 74,9216	34 Se 78,96	35 Br 79,909	36 Kr 83,80
V ^o	36 Kr 83,80	37 Rb 85,47	38 Sr 87,62	39 Y 88,905	40 Zr 91,22	41 Nb 92,906	42 Mo 95,94	43 Tc 99	44 Ru 101,07	45 Rh 102,905	46 Pd 106,4	47 Ag 107,870	48 Cd 112,40	49 In 114,82	50 Sn 118,69	51 Sb 121,75	52 Te 127,60	53 I 126,9044	54 Xe 131,30
VI ^o	54 Xe 131,30	55 Cs 132,905	56 Ba 137,34	57-71 Lanthanides	72 Hf 178,49	73 Ta 180,948	74 W 183,85	75 Re 186,2	76 Os 190,2	77 Ir 192,2	78 Pt 195,09	79 Au 196,967	80 Hg 200,59	81 Tl 204,37	82 Pb 207,19	83 Bi 208,980	84 Po 210	85 At 210	86 Rn 222
VII ^o	86 Rn 222	87 Fr 223	88 Ra 226	89-103 Actinides															
		Lanthanides		57 La 138,91	58 Ce 140,12	59 Pr 140,907	60 Nd 144,24	61 Pm 147	62 Sm 150,35	63 Eu 151,96	64 Gd 157,25	65 Tb 158,924	66 Dy 162,50	67 Ho 164,930	68 Er 167,26	69 Tm 168,934	70 Yb 173,04	71 Lu 174,97	
		Actinides		89 Ac 227	90 Th 232,038	91 Pa 231	92 U 238,03	93 Np 237	94 Pu 244	95 Am 243									
		Curides		96 Cn 248	97 Bk 247	98 Cf 251	99 Es 254	100 Hm 253	101 Md 256	102 No 256	103								

Tableau 1-B : Classification périodique des Eléments.

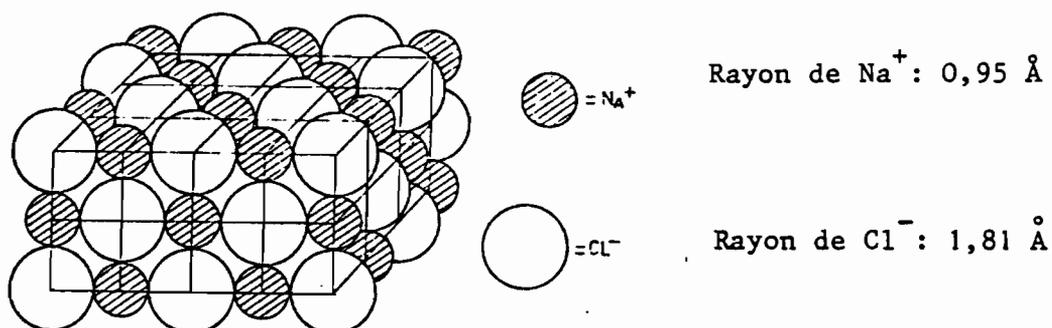


Fig. 1.4 : Composé ionique : cristal de chlorure de sodium

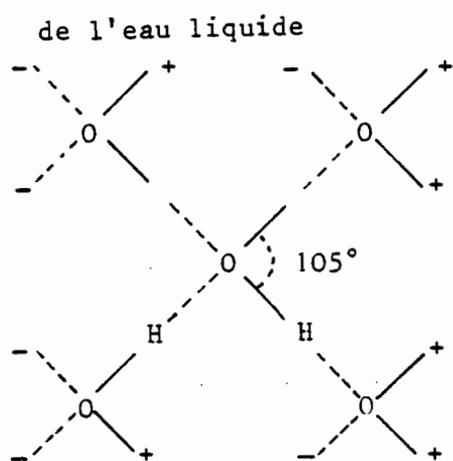
Rayons atomiques et ioniques en Å

	R.A.	R.I.		R.A.	R.I.
Al	1,43	0,50	F	0,64	1,36
Li	1,52	0,60	O	0,66	1,40
Fe	1,26	0,64 (Fe^{3+})	Cl	0,99	1,81
Mg	1,60	0,65	S	1,04	1,84 (S^{2-})
Ti	1,46	0,68	Sr	1,14	1,95
Na	1,86	0,95	I	1,33	2,16
Ca	1,97	0,97			
K	2,31	1,33			
Ba	2,17	1,35			
H	0,3	$2,10^{-5}$			

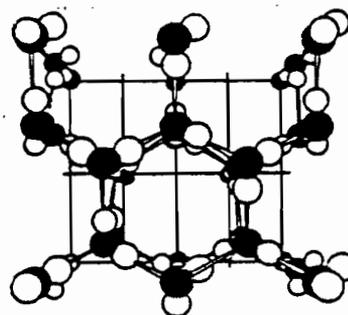
Tab. 1.C : Rayons des atomes et des cations correspondants

Tab. 1.D : Rayons des atomes et des anions correspondants

Fig. 1.5 Liaisons hydrogènes intermoléculaires.



du cristal de glace



○ atome d'hydrogène
● atome d'oxygène

Formation d'un cycle hexagonal
Chaque hydrogène a une liaison
covalente et une liaison hydro-
gène avec ses deux oxygènes
voisins.

Fig. 1.6 Liaisons hydrogènes intermoléculaires
de l'alcool dans l'eau.

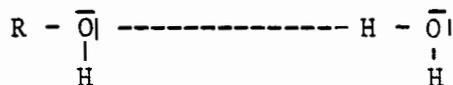


Fig. 1.7 Liaisons hydrogènes intermoléculaires
de deux acides organiques.

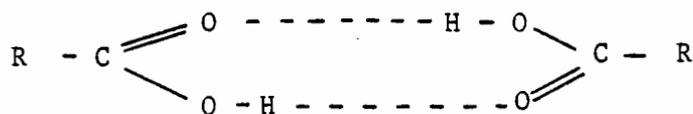
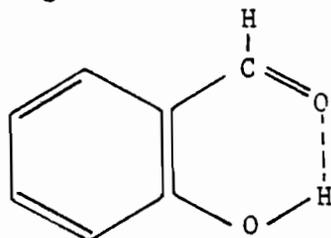
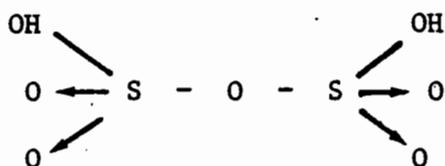
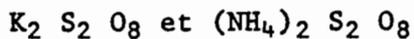


Fig. 1.8 Fermeture d'un cycle (aldehyde salicylique)



ACIDE PERSULFURIQUE. $H_2 S_2 O_8$

connu par ses sels (persulfates)



ACIDE THIOSULFURIQUE. $H_2 S_2 O_3$

connu par ses sels : thiosulfates $Na_2 S_2 O_3$

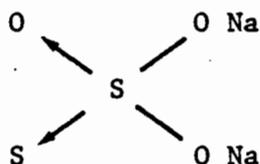


Tableau 1-E. Les principaux acides oxygénés de soufre.

- Liaison de covalence
- Doublet disponible
- Fixation d'un doublet sur un accepteur

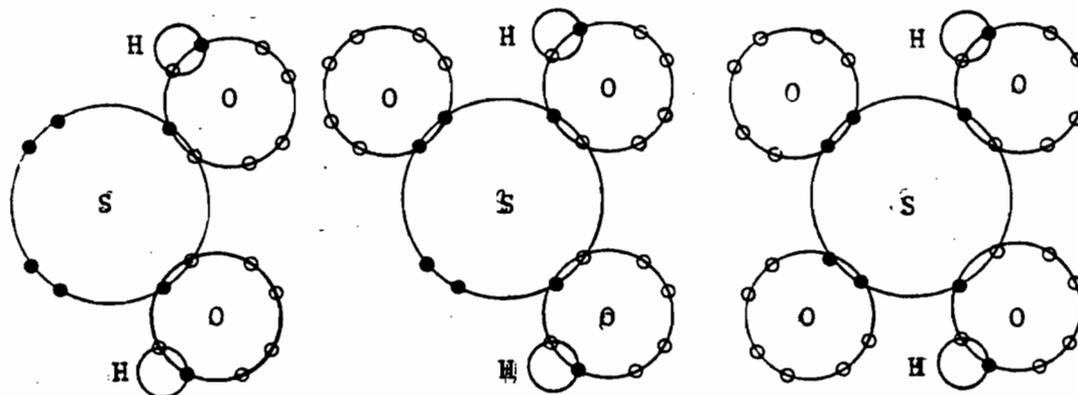


Fig.1-11.

Acide sulfoxylique

Acide sulfureux

Acide sulfurique

(L'échelle et les structures géométriques ne sont pas respectées)

Fig. 1-9. Liaison atomique ou covalente.

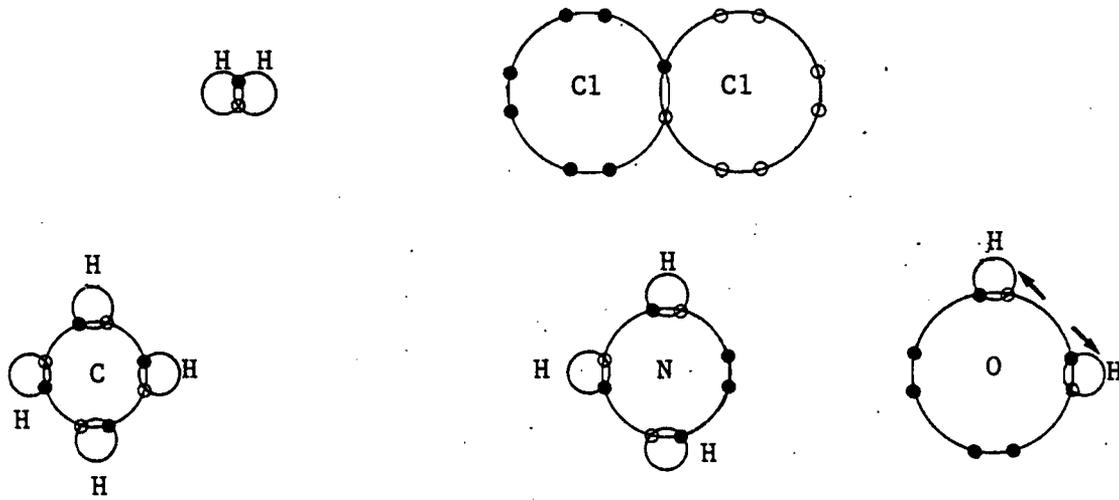
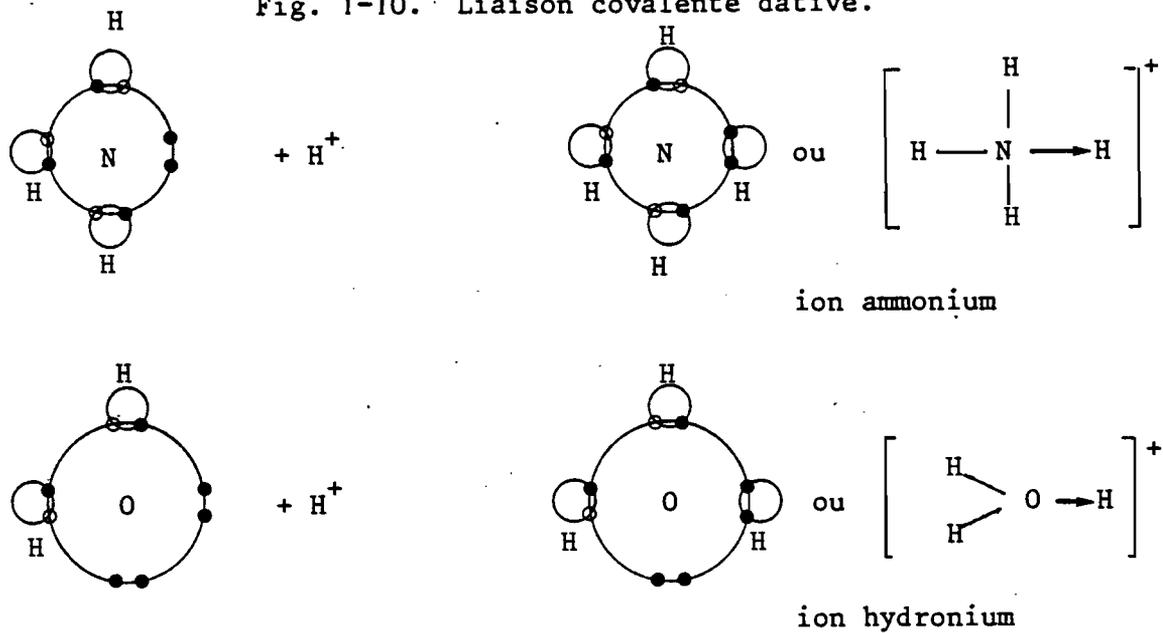
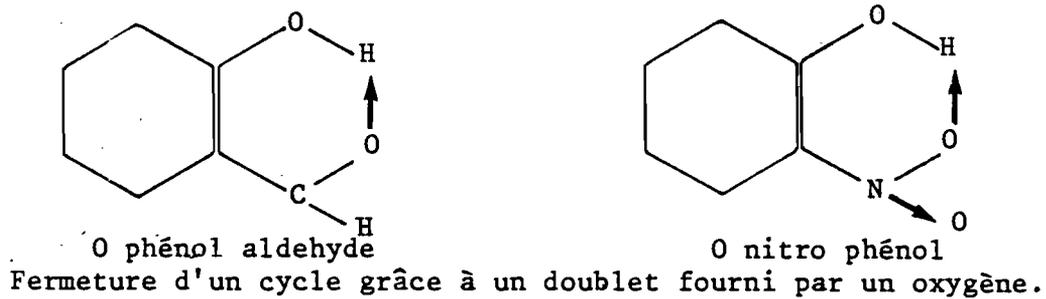


Fig. 1-10. Liaison covalente dative.

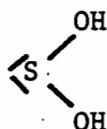


Fixation d'un H^+ sur une molécule d'ammoniac ou sur une molécule d'eau avec formation d'un ion ammonium, hydronium.



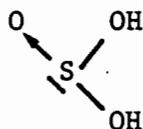
ACIDE SULFOXYLIQUE. $\text{H}_2 \text{SO}_2$

connu par ses sels, sulfoxylates, où S est à l'état de S^{2+}
comme dans Zn SO_2 Co SO_2



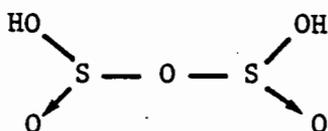
ACIDE SULFUREUX. $\text{H}_2 \text{SO}_3$ (non isolé)

où S est à l'état de S^{4+}



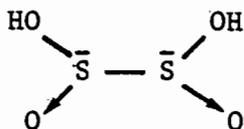
ACIDE DISULFUREUX. $\text{H}_2 \text{S}_2 \text{O}_5$

où S est à l'état de S^{4+}



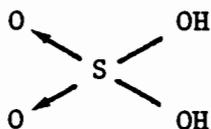
ACIDE DITHIONEUX. $\text{H}_2 \text{S}_2 \text{O}_4$

où S est à l'état de S^{4+} ; importance particulière du
dithionite de sodium $\text{Na}_2 \text{S}_2 \text{O}_4$



ACIDE SULFURIQUE $\text{H}_2 \text{SO}_4$

où S est à l'état de S^{6+}



Ion	Numéro atomique	Rayon ionique en Å	Nombre de coordination
O^{2-}	8	1,40	
OH^-		1,40	
F^-	9	1,36	
S^{2-}	16	1,85	
Cl^-	17	1,81	
C^{4+}	6	0,15	3
Na^+	11	0,97	6
Mg^{2+}	12	0,66	6
Al^{3+}	13	0,49	6 et 4
Si^{4+}	14	0,40	4
K^+	19	1,33	6
		1,42	10
		1,45	12
Ca^{2+}	20	0,99	6
		1,03	8
Ti^{4+}	22	0,68	6
Cr^{3+}	24	0,63	6
Mn^{2+}	25	0,80	6
Mn^{3+}		0,66	6
Mn^{4+}		0,60	6
Fe^{2+}	26	0,74	6
Fe^{3+}		0,64	6 et 4
Ni^{2+}	28	0,72	6 et 4

Tableau 1-F. Rayons ioniques, nombre de coordination de quelques ions.

Rapport $\rho = \frac{r'}{r}$ minimum et type d'édifice

0,15	0,22	0,41	0,73	1,0
N ³⁻	Si ⁴⁺ 0,30	Al ³⁺ 0,43	Na ⁺ 0,79	K ⁺ 1,0
C ⁴⁺ 0,15	Mn ⁴⁺ 0,39	Cr ³⁺ 0,48	Ca ²⁺ 0,80	
B ³⁺ 0,15		Ti ⁴⁺ 0,48		
		Fe ³⁺ 0,51		
		Mn ³⁺ 0,53		
		Mg ²⁺ 0,59		
		Ni ²⁺ 0,59		
		Fe ²⁺ 0,63		
		Mn 0,99		
Triangle équilatéral	Tétraèdre	Octaèdre	Cube	Prisme hexagonal

Tableau 1-G. Relations entre le rapport ρ et le type d'édifice.

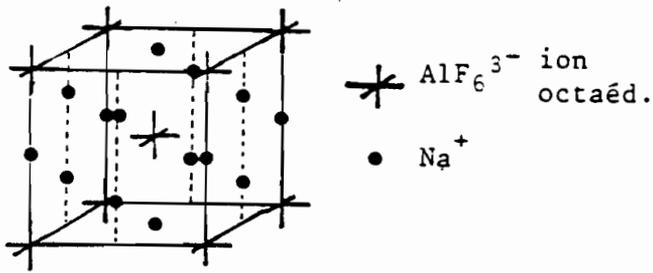


Fig. 1-12 Maille cubique de la cryolithe

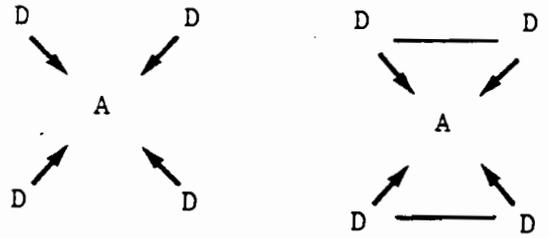
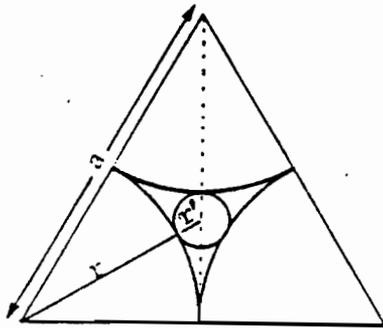
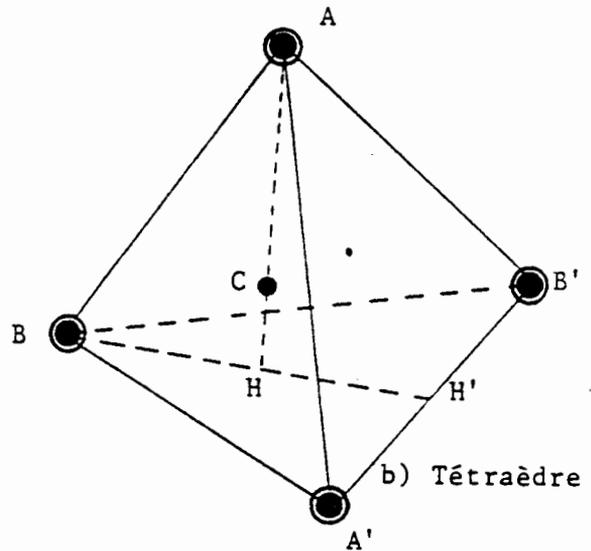


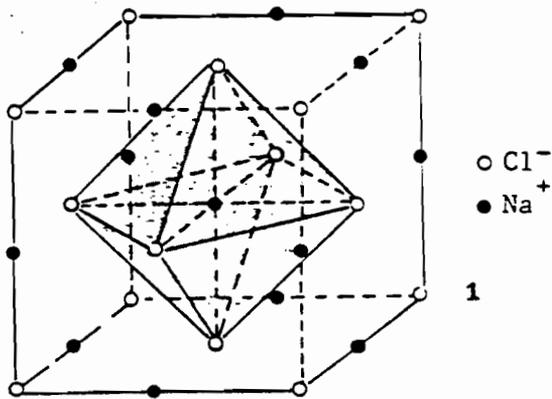
Fig. 1-13 Complexe (donneurs indépendants) Chélate (donneurs reliés entre eux)



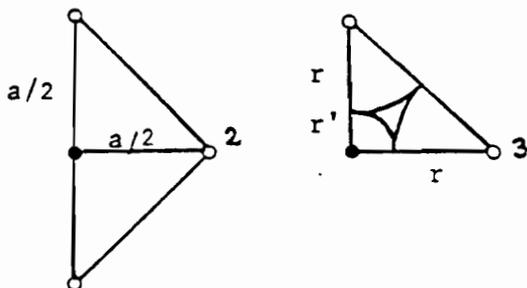
a) Triangle équilatéral



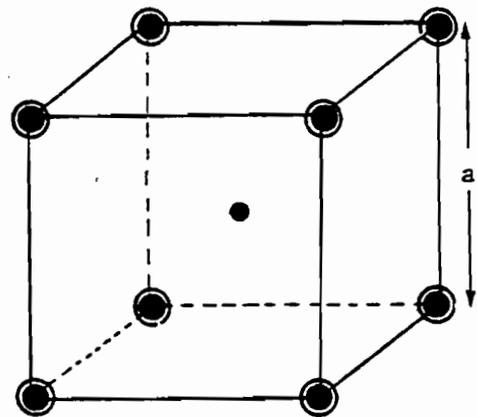
b) Tétrahèdre



1



c) Octaèdre



d) Cube

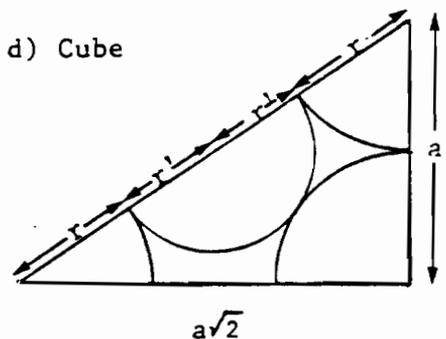


Fig. 1-14 Principales figures géométriques permettant la représentation des édifices structuraux de quelques minéraux du sol.

CHAPITRE 2

LES CONSTITUANTS MINÉRAUX

1. LES SILICATES

1. LES MINÉRAUX A TETRAEDRES ISOLÉS.

- a) Péridots, b) Sphène, c) Zircon, d) Silicates de métamorphisme, e) Grenats.

2. LES MINÉRAUX A TETRAEDRES ASSOCIÉS PAR DEUX.

3. LES MINÉRAUX A TETRAEDRES RELIÉS EN ANNEAUX.

4. LES MINÉRAUX A TETRAEDRES EN CHAINES SIMPLES : Pyroxènes.

5. LES MINÉRAUX A TETRAEDRES EN CHAINES DOUBLES : Amphiboles

6. LES MINÉRAUX EN LATTES : Sépiolite, Palygorskite.

7. LES MINÉRAUX A TETRAEDRES EN FEUILLETS.

- A. Micas - B. Minéraux argileux.

8. LES MINÉRAUX A RESEAU TRIDIMENSIONNEL.

- A. Feldspaths - B. Feldspathoïdes - C. Zéolites.

9. LES PRODUITS NON OU MAL CRISTALLISÉS.

- A. Verres - B. Allophanes - Imogolite.

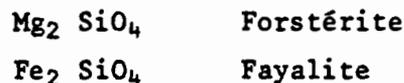
Les silicates sont présentés d'après leur structure et on prendra le tétraèdre SiO_4 comme unité de base. Ces tétraèdres sont isolés les uns des autres, associés par deux ou en anneaux, disposés en chaînes, en lattes, en feuillets ou constituent un réseau tridimensionnel. On indique pour terminer, les principaux produits amorphes et les intermédiaires entre produits amorphes et minéraux cristallisés. Aucune tentative n'est faite pour séparer, à ce niveau, les constituants primaires propres aux roches de profondeur et instables dans les sols, des constituants secondaires formés dans les sols (Tabl.2-A).

Pour chaque catégorie de silicates, on essaie de fournir quelques caractéristiques physiques, la composition chimique et l'altérabilité, car il est particulièrement utile de savoir à quoi vont aboutir les modifications subies par les minéraux dans les sols.

1. LES MINÉRAUX A TETRAEDRES ISOLES.

Ces minéraux sont constitués par des tétraèdres, non jointifs par leurs sommets ou arêtes, mais reliés entre eux par l'intermédiaire de métaux (Fe^{2+} ou Mg^{2+}) bivalents et hexacoordonnés.

a) Parmi les PERIDOTS les OLIVINES sont des orthosilicates qu'on peut considérer comme des mélanges de deux silicates suivants :

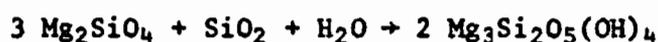


ou bien comme un silicate $(\text{Mg}, \text{Fe})_2 \text{SiO}_4$ où Fe et Mg peuvent se remplacer en toutes proportions. Il n'y a pas de substitution dans des tétraèdres (cf. Fig. 2.1).

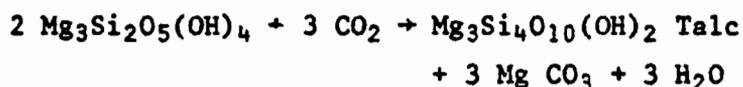
Les produits de l'altération des olivines comprennent plusieurs groupes de constituants.

Une modification de l'olivine, en profondeur et par conséquent non pédologique, est celle qui aboutit à l'*iddingsite* se traduisant par une bordure rouge autour des cristaux. Sa constitution est assez mal connue. On pense qu'il s'agit de goethite en mélange avec des minéraux argileux de type chlorite ou smectite.

Alors que la formation d'iddingsite ne concerne que des cristaux isolés, comme dans les basaltes par exemple, la *serpentinisation* est une modification profonde de roches riches en olivine et autres silicates de magnésie, comme diverses péridotites (dunites, harzburgites etc...). Elle s'opère en profondeur sous l'influence d'eaux chaudes chargées de silice et de gaz carbonique. Il se forme alors une masse argileuse, de couleur verte et blanche, au toucher gras, contenant divers minéraux comme :



Serpentinite



En fait, les péridotites sont toujours associées à des serpentines.

En surface, l'altération de l'olivine peut aboutir, soit à des minéraux argileux (serpentinites ou smectites) soit à des hydroxydes de fer ; en même temps, des pertes partielles ou totales de silice et de magnésie ont lieu.

Au voisinage des massifs de péridotites, on peut trouver des accumulations de minéraux argileux, de silice ou de carbonate de magnésium (Mg CO_3).

Roches à olivine. L'olivine est un minéral très banal des basaltes. Il est également très abondant dans les dunites (olivine) ou harzburgites (olivine + hypersthène), en Nouvelle-Calédonie, à Cuba, aux Philippines etc... Les péridotites sont presque toujours serpentinisées.

b) Le SPHENE $\text{Ca Ti [SiO}_4 \text{] (O, OH, F)}$ (autre nom *titanite*).

Ce minéral peut également contenir des teneurs faibles en aluminium et terres rares. Il cristallise dans le système monoclinique. Sa couleur est jaune pâle ou verdâtre.

La structure comporte des tétraèdres indépendants et des groupes

Ca O₇ et Ti O₆. Un certain nombre d'oxygènes peuvent être remplacés par des OH ou F.

L'altération de ce minéral, quand elle est complète, aboutit à un oxyde de titane.

Le sphène est largement répandu dans les roches volcaniques et plutoniques (granites, syénites, syénites néphéliniques, diorites). Il est également présent dans les roches métamorphiques.

c) Le ZIRCON Zr SiO₄.

Ce minéral peut également contenir des quantités appréciables de fer, de hafnium, et des métaux radioactifs comme le thorium ou l'uranium. Il cristallise dans le système cubique (tétraédral). La couleur est variable : brun-rougeâtre, jaune, gris-verdâtre ou incolore. La densité est 4,5 à 4,7.

. Structure. Le rayon ionique est 0,8 Å. Entre les tétraèdres de SiO₄, le zirconium est entouré par 6 ou 8 oxygènes.

. Altération. Le zircon est particulièrement résistant à l'altération et à l'érosion. Il peut survivre à plus d'un cycle altération-érosion-sédimentation. On le prend parfois comme un minéral repère en raison de sa très faible altérabilité.

Le zircon est un minéral accessoire de diverses roches plutoniques qui sont riches en sodium (diverses syénites néphéliniques, pegmatites etc...)

d) Les SILICATES DE METAMORPHISME.

Trois silicates répondent à la même formule Al₂O[SiO₄] ; on peut leur rapprocher le topaze et la staurotide.

Les trois silicates d'aluminium anhydres présentent une structure assez semblable constituée de chaînes d'octaèdres AlO₆ reliés par une arête.

Les files d'octaèdres sont reliées par des Si ou des Al tétra-coordonnés. Ceci fait que Al est moitié tétra-, moitié hexacoordonné

(ce qui fait parfois parler de penta coordinence). Les tétraèdres de silicium sont indépendants les uns des autres.

La *Sillimanite* est orthorhombique, généralement incolore ou faiblement colorée en jaune ou vert. Le minéral peut comprendre un peu de Fe^{3+} .

L'*Andalousite* est orthorhombique, généralement rose, violacée ou blanche. Le minéral peut contenir un peu de Fe^{3+} , Mg^{2+} , Ti^{4+} et K^+ .

Il peut renfermer des inclusions charbonneuses. Il s'altère parfois en séricite.

Le *Disthène* (ou Kyanite) est triclinique de couleur bleutée (d'où son nom). Le minéral comprend également Fe^{3+} , Fe^{2+} , Ti^{4+} , Ca^{2+} et K^+ en faible quantité.

Ces minéraux sont difficilement altérables. On les retrouve intacts dans les altérations de roches métamorphiques.

Le *Topaze* $\text{Al}_2 [\text{SiO}_4] (\text{OH}, \text{F})_2$ est un minéral orthorhombique, de couleur variable : jaune, brun, verdâtre, rouge etc...

La structure comporte des tétraèdres de Si, associés à des octaèdres d'Al. Quatre des anions autour de Al sont des O appartenant à SiO_4 , les deux autres sont des F ou OH.

Son altérabilité est très faible ; il est utilisé en joaillerie.

Ce minéral est présent dans des veines ou druses associées au granite et aux pegmatites.

La *Staurotide* ⁽¹⁾. $\text{H}_2, \text{Fe}, \text{Al}_4, \text{Si}_2\text{O}_{12}$ ou $(\text{Fe}^{2+}, \text{Mg}) (\text{Al}, \text{Fe}^{3+}) \text{O}_6 [\text{SiO}_4] (\text{O}, \text{OH})_2$.

La composition chimique, déjà complexe, peut encore contenir du titane et du manganèse. La couleur est brune à rougeâtre. Le minéral cristallise dans le système monoclinique.

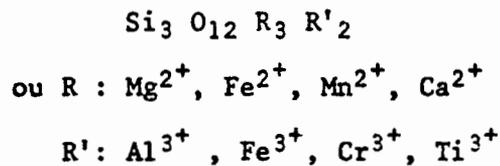
La structure est compliquée et comprend en alternance des couches de disthène et des couches de $\text{Al}_2 \text{Fe}_4 \text{O}_8 \text{H}_2$.

(1) Stauros : croix ; macle en croix très fréquente.

L'altération, malgré cette structure, est très faible. Le minéral se retrouve intact mélangé aux produits d'altération des autres minéraux.

La staurotide est fréquemment associée aux roches schisteuses moyennement métamorphisées.

e) Les GRENATS constituent un groupe homogène d'orthosilicates répondant à la formule générale :



Tous ces minéraux cristallisent dans le système cubique et sont colorés en rouge, brun, noir, vert, jaune, rose etc...

<i>Almandin</i>	Fe_3^{2+}	Al_2	Si_3	O_{12}
<i>Andradite</i>	Ca_3	$(\text{Fe}^{3+}, \text{Ti}^{3+})_2$	Si_3	O_{12}
<i>Grossulaire</i>	Ca_3	Al_2	Si_3	O_{12}
<i>Pyrope</i>	Mg_3	Al_2	Si_3	O_{12}
<i>Spessartite</i>	Mn_3	Al_2	Si_3	O_{12}
<i>Uvarovite</i>	Ca_3	Cr_2	Si_3	O_{12}

. Structure. Les tétraèdres $[\text{SiO}_4]$ sont indépendants et reliés par des octaèdres de métaux trivalents. Les métaux bivalents sont logés dans les interstices du réseau Al-Si et sont entourés par 8 oxygènes.

. Altération. L'altération en climat tropical humide est généralement très poussée et va jusqu'au résidu d'oxyde de fer ou aluminium. Dans les régions arides, les grenats s'altèrent peu et peuvent être transportés au loin par les rivières.

. Roches. Les grenats sont très fréquents dans les roches métamorphiques ; la variété almandin est très fréquente.

2. LES MINÉRAUX A TETRAEDRES ASSOCIES PAR DEUX.

Le groupe des *Epidotes* est caractérisé et par des tétraèdres indépendants SiO_4 et par des paires Si_2O_7 . Il servent à relier des chaînes AlO_6 ou $\text{AlO}_4(\text{OH})_2$. Dans ce groupe, on retiendra :

La *Zoizite* : Ca_2Al , Al_2OOH , Si_2O_7 , SiO_4 qui cristallise dans le système orthorhombique, est grise à vert-brun ; elle peut contenir une petite quantité de fer et de magnésium.

L'*Epidote* $\text{Ca}_2\text{Fe}^{3+}$, Al_2OOH , Si_2O_7 , SiO_4 , cristallise dans le système monoclinique, de couleur vert-jaune ou gris, peut contenir un peu de magnésium et de manganèse.

La *Lawsonite* $\text{Ca Al}_2(\text{OH})_2(\text{Si}_2\text{O}_7)\text{H}_2\text{O}$, cristallise dans le système orthorhombique, de couleur blanche à bleuâtre ; est associée à la glaucophane dans les "schistes bleus".

Malgré leur richesse en calcium, ces minéraux sont peu altérables. On les retrouve dans la fraction sable des sols qui dérivent des roches métamorphiques qui les contiennent.

3. LES MINÉRAUX A TETRAEDRES RELIES EN ANNEAUX.

Il convient de citer ici les *Ménilites*, le *Béryl*, la *Cordiérite*, la *Tourmaline*.

Tous ces minéraux n'ont qu'une valeur pédogénétique très faible, à l'exception des *Ménilites* riches en calcium, dont l'*Akermannite* $\text{Si}_2\text{O}_7\text{Ca}_2\text{Mg}$, et la *Gehlenite* $\text{Si AlO}_7\text{Ca}_2\text{Al}$.

4. LES MINÉRAUX A TETRAEDRES EN CHAINES SIMPLES : LES PYROXENES.

Les *Pyroxènes* sont constitués par des files de tétraèdres où deux sommets sur quatre sont reliés aux tétraèdres voisins. Les tétraèdres sont disposés de telle manière que trois sommets sont dans le même plan et que la quatrième pointe toujours du même côté. Les files

de tétraèdres, ainsi réalisées, se font face deux par deux et sont reliées par l'intermédiaire de métaux : Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Na^+ etc... Il existe deux séries de pyroxènes : les uns cristallisent dans le système orthorhombique et sont ferromagnésiens, orthopyroxènes ; les autres sont monocliniques et contiennent Ca^{2+} , Na^+ , Mg^{2+} , Fe^{2+} et parfois Li^+ , ou tricliniques contenant Ca^{2+} , Na^+ et Mn^{2+} , clinopyroxènes (cf. Fig. 2.2).

Orthopyroxènes. Cette série comprend deux pôles. L'un est magnésien avec l'*Enstatite* Mg SiO_3 , l'autre est ferrugineux avec la *Ferrosilite* Fe SiO_3 . Entre ces deux extrêmes, on connaît : la *Bronzite* (Mg 10-30) et l'*Hypersthène* (Mg 30-50).

L'analyse de ces minéraux révèle la présence de petites quantités d'aluminium, de manganèse, de calcium.

L'*Ouratitisation* est une transformation des pyroxènes qui a lieu en profondeur, sous l'influence de fumerolles tardives. Les pyroxènes se transforment en amphiboles.

L'*altération supergène* de ces minéraux ne laisse guère que des hydroxydes de fer ; tous les autres constituants étant perdus par dissolution.

Ces minéraux sont présents dans les roches neutres ou basiques volcaniques (andésites, dacites), métamorphiques ou plutoïques (charnockites, harzburgites).

Les *Clinopyroxènes* sont beaucoup plus nombreux et variés que les précédents, entre autres :

Diopside Ca Mg $[\text{Si}_2\text{O}_6]$

Hédenbergite Ca $\text{Fe}^{2+}[\text{Si}_2\text{O}_6]$

Aegyrine Na $\text{Fe}^{3+}[\text{Si}_2\text{O}_6]$ - *Jadéite* Na Al $[\text{Si}_2\text{O}_6]$

Augite $[\text{Ca Mg Fe}^{2+}, \text{Al}]_2 [(\text{Si}, \text{Al})_2 \text{O}_6]$

Pigeonite (Mg, Fe^{2+} , Ca) (Mg Fe^{2+}) (Si_2O_6)

Wollastonite Ca SiO_3

Le groupe diopside-hédenbergite peut contenir également des quantités notables d'aluminium et un peu de fer et de titane. Ces minéraux sont fréquents dans les roches métamorphiques.

Le groupe aegyrine-jadéite contient également du fer et du titane, un peu de calcium et de magnésium.

L'augite peut contenir jusqu'à 5-6% de TiO_2 (augite titanifère). Les couleurs sont : brun, noir, vert foncé, violacé.

L'*altération* de ces minéraux est réputée facile. Elle peut aboutir à des minéraux argileux, 2/1 ou 1/1 lorsqu'il y a de l'aluminium, des hydroxydes de fer et d'aluminium. L'augite peut s'altérer en ouralite (amphibole), en chlorite ou en épidote.

Ces minéraux sont présents dans les roches neutres ou basiques. L'augite est un minéral banal des basaltes. L'aegyrine et la jadéite sont présents dans les roches plutoniques et volcaniques sodiques. La wollastonite est présente dans les calcaires métamorphiques.

5. LES MINÉRAUX A TETRAEDRES RELIES EN CHAÎNE DOUBLE. LES AMPHIBOLES.

Dans chaque chaîne double, un tétraèdre sur deux est relié à deux autres ; le deuxième est relié à trois autres. Le sommet libre des tétraèdres est toujours tourné vers l'intérieur. Les doubles files sont reliées entre elles par des cations métalliques Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} . Dans toutes les amphiboles, on retrouve le motif $(Si_4O_{11})_4$, (cf. Fig. 2.3).

Comme pour les pyroxènes, on peut subdiviser les minéraux en orthorhombiques et monocliniques. On peut aussi distinguer trois ensembles fondés sur les cations dominants :



A la différence des pyroxènes, les amphiboles contiennent des oxhydriles ou du fluor.

1. Groupe de l'Antophyllite Fe^{2+} Mg

Antophyllite (orthorh) (Mg, Fe^{2+}), $(Si_8O_{22}) (OH, F)_2$

Cumingtonite (monocl) (Mg, Fe^{2+})₇ $(Si_8O_{22}) (OH)_2$

Il existe une antophyllite alumineuse la *Gédrite*.

Tous ces minéraux peuvent contenir un peu de Ti, Mn et Ca.

2. Les amphiboles calciques et monocliniques sont nombreuses.

Tremolite $Ca_2 Mg_5 (Si_8O_{22}) (OH, F)_2$

Hornblende commune

$(Ca, Na, K)_{2-3} (Mg, Fe^{2+}, Fe^{3+}, Al)_5 [Si_6(Si, Al)_2O_{22}] (OH, F)_2$

Hornblende basaltique

$Ca_2 (Na, K)_{0-5} (Mg, Fe^{2+})_{3-4} (Fe^{3+}, Al)_{1-2} [Si_6Al_2O_{22}] (OH, F)_2$

Barkévicite.

$Ca_2 (Na, K) Fe^{2+}, Mg, Fe^{3+}, Mn)_5 [Si_{6,5}Al_{1,5}O_{22}] (OH, F)_2$

Les amphiboles de ce groupe peuvent contenir jusqu'à 2,75% de titane.

3. Les amphiboles sodiques sont monocliniques.

Glaucophane $Na_2 Mg_3 Al_2 [Si_8O_{22}] (OH, F)_2$

Riebeckite $Na_2 Fe_3^{2+} Fe_2^{3+} [Si_8 O_{22}] (OH, F)_2$

Arfvedsonite

$Na_{2,5} Ca_{0,5} (Fe^{2+}, Fe^{3+}, Mg, Al) [Si_{7,5}Al_{0,5} O_{22}] (OH, F)_2$

Tous ces minéraux peuvent contenir du titane.

L'*altération des amphiboles* est relativement aisée. On peut aboutir à des minéraux argileux ou à des hydroxydes. Des minéraux comme certaines antophyllites purement ferromagnésiennes, ne laissent que des hydroxydes de fer. Il en est de même de la riebeckite. Les hornblendes, minéraux importants des roches volcaniques, peuvent laisser comme produits d'altération des minéraux argileux et/ou des hydroxydes de fer.

Les amphiboles sont observées surtout dans les roches métamorphiques, dans les roches neutres plutoniques (diorites) ou volcaniques (andésites ou basaltes). Elles existent également dans certains granites.

6. LES MINÉRAUX FIBREUX OU EN LATTES.

Les minéraux fibreux présentent des analogies certaines avec les amphiboles. On connaît deux pôles l'un magnésien, la *Sépiolite*, l'autre alumino-magnésien, la *Palygorskite* (l'attapulгите en est une variété).

Les minéraux en lattes sont formés par des chaînes d'amphiboles séparés par des vides dans lesquels peuvent se placer des molécules d'eau. Les lattes sont jointives par leurs arêtes. La palygorskite comporte deux lattes, la sépiolite trois lattes (Fig. 2-4).

Les minéraux fibreux ou à lattes sont présents dans des sédiments lagunaires ou sursalés. On les connaît dans des sols des régions semi-arides ou arides : sols à croûte calcaire en particulier.

7. LES MINÉRAUX A TETRAEDRES DISPOSES EN FEUILLETS.

A. Les Micas.

Si on prend comme point de départ, la double file de tétraèdres de l'amphibole examinée précédemment et qu'on l'étende indéfiniment dans les deux directions de l'espace, on aboutit à un feuillet.

Les micas comprennent deux feuillets à tétraèdres jointifs par trois sommets ; le quatrième est dirigé vers l'intérieur. Deux feuillets se font ainsi face et enserrant une couche octaédrique.

La projection, sur un plan horizontal, des tétraèdres est un hexagone. En réalité, l'arrangement est assez irrégulier (Fig. 2-5). Deux feuillets successifs ont leurs cavités hexagonales situées face à face, permettant ainsi le logement d'un ion alcalin K^+ (ou Na^+). Chaque K^+

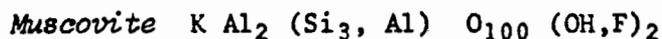
est donc coordonné par 12 oxygènes et se trouve logé dans un prisme hexagonal. En réalité, les douze oxygènes ne sont pas équivalents. En raison de l'arrangement trigonal, 6 O sont à une distance plus grande du K^+ , 6 O à une distance plus petite, permettant une liaison plus forte.

Les O de Si-O-Al contribuent davantage à la liaison avec K^+ que ceux de Si-O-Si. Dans la muscovite, la liaison K-O se fait directement et est très solide, tandis que pour la phlogopite elle se fait à travers Mg, d'où une solidité moindre.

La projection en coupe d'un feuillet de mica est représentée sur la Fig. 2-5. On y voit successivement une couche tétraédrique, une couche octaédrique et une couche tétraédrique. Les ions K^+ servent de tenons. Une position tétraédrique sur quatre est occupée par Al. Il en résulte un déficit de charge compensé par les potassium.

Dans la vaste famille des micas, seul un petit nombre de ces minéraux présente un intérêt pédologique :

Micas dioctaédriques (deux positions octaédriques sur trois sont occupées).



C'est une espèce très répandue ; elle peut contenir un peu de titane, du sodium, du lithium et d'autres alcalins.

L'altération est très réduite, même dans les sols des régions chaudes et humides. Il y a fragmentation et, souvent, ce minéral est difficile à identifier autrement que par les rayons X ; il est alors compté comme illite. En réalité, il peut disparaître et être remplacé par des minéraux argileux ou des hydroxydes d'aluminium.

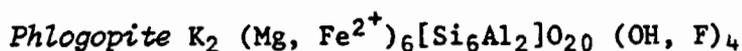
La muscovite est présente dans les roches plutoniques et métamorphiques acides.

La *Glauconite* a une formule proche de celle de la muscovite. Elle présente dans la couche octaédrique de nombreux remplacements de Al^{3+} par Fe^{3+} ou des substitutions par Mg^{2+} ou Fe^{2+} . Il y a moins d'aluminium dans les tétraèdres.

L'altération de la glauconite aboutit à des minéraux argileux ferrugineux et/ou à des hydroxydes de fer.

La glauconite est présente en abondance dans certaines roches sédimentaires auxquelles elle confère une couleur verte (grès glauconieux p.ex.).

Micas trioctaédriques toutes les positions octaédriques sont occupées par Fe^{2+} ou Mg^{2+} .

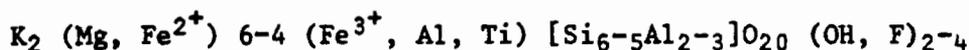


C'est un mica de couleur brun-clair (mordoré) ou rougeâtre. Il peut renfermer des teneurs assez élevées de titane, sodium et fer trivalent.

L'altération peut conduire à divers minéraux argileux, des hydroxydes de fer ou aluminium.

Le minéral est peu répandu en général, mais peut être localement très abondant (Madagascar p.ex.), dans certaines roches métamorphiques.

Biotite.



Ce minéral est noir à brun foncé.

En lame mince, il est beaucoup plus clair. Il contient beaucoup plus de fer que la phlogopite et est assez riche en titane.

L'altération conduit aux minéraux argileux (chlorites p. ex.), aux hydroxydes de fer et d'aluminium.

La biotite est très répandue dans les roches plutoniques et métamorphiques.

B. Les minéraux argileux.

Ces minéraux sont traités plus longuement dans d'autres cours ; seuls certains aspects sont évoqués ici.

Les minéraux argileux sont différenciés sur la base des caractéristiques de leurs feuillets (tétraèdres et octaèdres, épaisseurs, ions constitutifs, charges etc...). On distinguera successivement les feuillets 2/1/1, 2/1 et 1/1.

Feuillet 2/1/1.

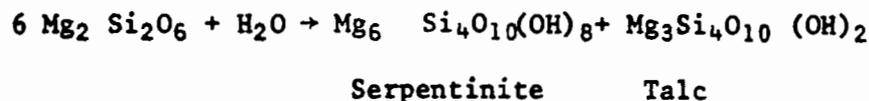
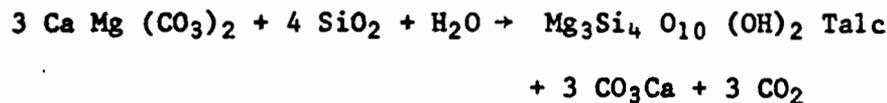
Chlorites. Deux couches tétraédriques enserrent une couche octaédrique, avec une couche octaédrique supplémentaire. Ces minéraux sont le plus souvent riches en Fe^{2+} et Mg^{2+} ; moins souvent en Al^{3+} . Ces minéraux constituent le premier stade d'altération de divers minéraux ferromagnésiens. Ils abondent dans diverses roches peu métamorphiques (schistes) et sont de plus en plus connus dans les sols.

L'espace est de 14 Å. Le minéral n'est pas modifié par traitement aux polyalcools ou au DMSO. Il n'est pas modifié par le chauffage à 500°.

Feuillet 2/1.

Seuls, la pyrophyllite, alumineuse et dioctaédrique, d'ailleurs rare dans les sols et le talc trioctaédrique, magnésien, ne présentent pas de charge.

Le Talc $\text{Mg}_3 \text{Si}_4 \text{O}_{10} (\text{OH})_2$ est observé parfois dans les sols. Il provient de la transformation de dolomite, de minéraux de roches ultrabasiques ou de serpentinite.



L'altération du talc apparaît difficile.

Les *Illites* sont caractérisées par deux couches tétraédriques (avec des substitutions de Si par Al moindres que dans les micas) enserrant une couche octaédrique surtout alumineuse. Les ions K^+ ser-

vent de tenons entre deux feuillets, mais ils ne sont pas exclusifs.

Elles sont identifiables par diffraction des rayons X : l'espacement de base est 10 \AA ; elles ne gonflent pas aux polyalcools et ne sont pas modifiées par le chauffage.

Les illites sont fréquentes dans des argiles d'origine sédimentaires, dans certains schistes. Elles sont présentes dans de nombreux types de sols. La *Séricite* est très proche de l'illite.

Les *Vermiculites*. Deux couches de tétraèdres (avec substitutions de Si par Al), enserrant une couche octaédrique dans laquelle on peut trouver Fe^{2+} et Mg^{2+} en abondance. On connaît aussi des vermiculites alumineuses. La cation interfoliaire est souvent Mg^{2+} . Ces minéraux ne gonflent pas aux polyalcools. Ils s'écrasent à 10 \AA au chauffage (rayons X).

Les vermiculites sont abondantes dans les sols des régions tempérées ; elles sont beaucoup moins connues dans les sols des régions tropicales et équatoriales.

Smectites. Deux couches de tétraèdres enserrant une couche octaédrique avec Mg, Fe^{3+} , Al. Entre les feuillets les cations sont surtout Ca^{2+} .

Les smectites gonflent aux polyalcools à $17-18 \text{ \AA}$ et s'écrasent à 10 \AA par chauffage (rayons X).

Les smectites sont très fréquentes dans beaucoup de sols des régions tempérées et tropicales (vertisols p.ex.) ; elles sont rares en zone équatoriale.

Pseudo-chlorites. Ce sont des vermiculites ou des smectites qui ont fixé entre leurs feuillets des masses d'hydroxydes de fer et/ou d'aluminium. Elles ont, aux rayons X, un comportement de chlorite, qu'on peut faire disparaître en traitant ces minéraux par un réactif susceptible d'enlever les couches d'hydroxydes.

Ces minéraux sont assez fréquents dans les zones tempérées et subtropicales.

Feuillet 1/1.

On connaît des formes fibreuses : chrysotile ou phylliteuse : antigorite.

Serpentinites. Ce sont des minéraux à une couche tétraédrique et une couche octaédrique magnésienne. $Mg_3[Si_2O_5](OH)_4$.

Ces minéraux constituent une part importante des serpentines qui résultent des transformations subies par les massifs de péridotites sous l'action d'eaux chaudes chargées de silice.

Kaolinites ou *Kandites*. Elles ont une couche tétraédrique et une couche octaédrique alumineuse (avec parfois un peu de Fe^{3+}). $Al_2[Si_2O_5](OH)_4$.

On connaît deux formes principales : les *Halloysites* hydratées (10 Å passant par séchage à 7.3 Å) en tubes ou "oignons" ; les *Kaolinites* s.str. en tablettes hexagonales anhydres (7 Å). Il n'y a pas de cations interfoliaires.

Les kandites sont particulièrement abondantes dans les régions tropicales humides et équatoriales.

Tous ces minéraux argileux proviennent de l'altération des principaux minéraux primaires par transformation ou par synthèse. Ils peuvent subir à leur tour l'altération et perdre leurs bases, leur silice et laisser un résidu d'hydroxydes de fer et/ou d'aluminium. Seules les serpentinites purement magnésiennes peuvent disparaître totalement.

8. LES MINÉRAUX A RESEAU TRIDIMENSIONNEL OU TECTOSILICATES.

Le réseau se développe dans les trois directions de l'espace ; chaque silicium est relié, à travers les oxygènes à quatre silicium voisins. Chaque oxygène est relié à deux siliciums. On distingue trois familles : les feldspaths, feldspathoïdes et les zéolites

A. Les *Feldspaths* sont potassiques, ou calco-sodiques ou calco-sodico-potassiques.

Les *Feldspaths potassiques* $K Al Si_3 O_8$.

a) monoclinique, désordonné : la *Sanidine* est généralement vitreuse, associée aux roches volcaniques ; elle contient presque toujours du sodium

b) monoclinique, partiellement ordonné : l'*Orthose* est très répandue, généralement de couleur rose par de très fines pigmentations d'oxydes de fer.

c) triclinique et ordonnée : la *Microcline* est reconnaissable par sa fine macle.

Variétés : *Amazonite* verdâtre ; *Adulaire* laiteuse ou transparente.

La présence de sodium en quantité appréciable provoque la formation de lamelles discontinues, de feldspaths potassiques et sodiques : faciès *perthitique*.

Feldspaths calco-sodiques ou *Plagioclases*. Ils constituent une série continue depuis l'*Albite* $Na Al Si_3 O_8$ jusqu'à l'*Anorthite* $Ca Al_2 Si_2 O_8$.

Ab	100	90	70	50	30	10	0	
	0	10	30	30	70	90	100	An

Albite Oligoclase Andésine Labrador Bytownite Anorthite.

Les plagioclases présentent souvent un aspect zoné ou nuageux. L'*aventurine* est un plagioclase oligoclase-andésine teinté en rouge par de l'hématite.

Feldspaths calco-sodico-potassiques.

L'*Anorthose* est une albite contenant 1/3 de feldspath potassique et de feldspath calcique.

. Structure. Il s'agit de doubles files de tétraèdres en zig-zag, jointives de temps à autre (Fig.2.6). Certains silicium sont substitués par des aluminium (1/3), d'où un déficit de charge qui doit être com-

pensé par des cations Ca^{2+} , Na^+ ou K^+ localisés dans les creux réalisés dans les chaînes. Ces cations sont coordonnés à de nombreux oxygènes.

En profondeur, les feldspaths peuvent s'altérer en *Séricite* dont on a vu qu'il s'agissait d'un minéral analogue à l'illite. Les plagioclases peuvent encore s'altérer en *Saussurite* qui est un mélange d'albite et épidote, de couleur vert foncé.

En surface, les feldspaths peuvent être considérés comme assez facilement altérables. Les ions Ca^{2+} , Na^+ et K^+ sont déplacés par des H^+ ou H_3O^+ , ce qui entraîne un affaissement des réseaux puis leur destruction. Les plagioclases calciques sont plus altérables que les plagioclases sodiques. Les feldspaths potassiques sont plus résistants que les précédents. Ils sont remplacés par des minéraux 2/1 (séricite, illite ou smectite), des minéraux 1/1 ou des hydroxydes d'aluminium. L'altération des feldspaths est une opération fondamentale dans les sols car ceux-ci sont la source essentielle de potassium et d'aluminium. Les feldspaths sont abondants dans les matériaux abandonnés par les glaciers quaternaires. Ils n'y sont pas inertes, mais constituent une source de potassium potentielle très importante.

. Origine des feldspaths. Ces minéraux sont présents dans de très nombreuses roches volcaniques, plutoniques ou métamorphiques acides, neutres ou basiques. On peut trouver des feldspaths authigènes (ortho-se, microcline ou albite) formés à basses température et pression, dans des roches sédimentaires, mais sans faciès perthitique.

B. Les *Feldspathoïdes* comprennent différents minéraux dont la néphéline et la leucite sont les plus fréquents.

La *Néphéline* $\text{Na}_3\text{KAl}_4\text{Si}_4\text{O}_{16}$ avec un type purement sodique la kalsilite NaAlSiO_4 cristallise dans le système hexagonal ; de couleur grisâtre ou incolore.

La *structure* est tridimensionnelle ; deux siliciums sur quatre sont substitués par de l'aluminium.

L'altération de ce minéral est relativement aisée.

. Origine. La néphéline est commune dans la phonolite, la syénite néphélinique etc...

La *Leucite* $K Al Si_2O_6$ cristallise dans le système cubique ; grisâtre ou incolore.

La structure comporte des anneaux de 4 ou 6 tétraèdres.

La substitution de Si par Al entraîne la présence d'ions K dans les creux de la structure.

. Origine. La leucite est présente dans de nombreuses roches volcaniques en Italie, Afrique Centrale etc... C'est un constituant d'une roche ultrabasique l'*Ugandite* (olivine, augite, leucite).

L'*altération* conduit à des minéraux argileux et à des hydroxydes d'aluminium en raison de la faible teneur en silice.

C. Les *Zéolites*, constituent un ensemble particulier de silicates à réseau tridimensionnel. Elles peuvent contenir Na, K, Mg, Ca et des molécules d'eau, dans des cavités plus larges que celles des feldspaths, formant de véritables canaux. L'enlèvement de l'eau par un chauffage modéré est réversible.

Quelques zéolites :

Analcime $Na_{16}[Al_{16} Si_{32} O_{96}]$, 16 H_2O

Chabazite $Ca_5 [Al_{12} Si_{24} O_{72}]$, 40 H_2O

Clinoptilolite $(Mg, Ca, Na_2 K_2) [Al_6 Si_{30} O_{72}]$ 22 H_2O

Erionite $(Mg, Ca, Na_2, K_2)[Al_9 Si_{27} O_{72}]$ 27 H_2O

Mordénite $Na_8 [Al_8 Si_{40} O_{96}]$ 24 H_2O

Phillipsite $(Na, K)_{10} [Al_{10} Al_{22} O_{64}]$, 20 H_2O

ORIGINE DES ZEOLITES.

Ces minéraux peuvent apparaître au cours du métamorphisme profond ou hydrothermal ainsi que dans des sédiments déposés dans des mers profondes.

Mais ces minéraux sont connus dans des sédiments déposés dans un milieu lacustre ou non lacustre lorsque le rapport $\frac{ALK}{H^+}$ devient élevé et lorsqu'il y a beaucoup de silice.

DEPOTS LACUSTRES.

Lorsque des cendres volcaniques tombent dans des lacs, les eaux, par suite de l'hydrolyse, deviennent alcalines et des zéolites se forment par altération des cendres. Il y a donc intérêt à examiner avec soin les produits formés dans les lacs des régions semi-arides lorsque le pH approche de 10.

DEPOTS NON LACUSTRES.

Dans les matériaux de surface, l'altération fournit des bases et de la silice. Si l'évacuation est faible ou nulle, les conditions sont réunies pour la formation de zéolites. Cela peut être le cas dans l'altération de cendres volcaniques, dans les sols à accumulation de carbonate de sodium où le pH atteint 10. C'est le cas de certaines régions du Zaïre, de la Californie. On admet généralement qu'il y a dissolution des produits de l'altération et précipitation à partir des solutions.

Les zéolites peuvent être identifiés par leur spectre de diffraction des rayons X.

9. LES PRODUITS NON OU MAL CRISTALLISES.

a) Les Verres.

Les verres peuvent être considérés comme des liquides qui ont pris la forme solide sans avoir acquis l'organisation géométrique des cristaux (Fig.2-7).

On retrouve les mêmes tétraèdres de Si, reliés entre eux, mais de manière désordonnée et sans périodicité. Ces verres ne fournissent pas de bons diagrammes X. Les liaisons demeurent du même type que ceux des produits cristallisés.

Les verres sont fréquents dans les roches volcaniques que ce soit dans les roches de coulée ou dans les cendres refroidies brusquement dans l'atmosphère. L'altération de ces verres s'effectue assez rapidement. Les bases sont enlevées sans difficulté et le résidu Al Fe Si s'organise pour former des produits peu ou mal cristallisés : les allophanes, l'imogolite.

b) Les *Allophanes* ont été découvertes au début du 19^{ème} siècle par des chercheurs allemands. Ce sont des produits amorphes riches en silice, alumine et en eau, de surface spécifique élevée, de capacité d'échange élevée et dépendant du pH. Le chauffage provoque un gros départ d'eau à basse température ; le diagramme X est médiocre à mauvais. Ces produits se dissolvent très vite dans les réactifs acides ou alcalins.

Les allophanes sont les constituants essentiels des andosols abondants dans toutes les régions recouvertes par des cendres volcaniques.

c) L'*Imogolite* a été découverte par les japonais YOSHINAGA et AOMINE en 1968. C'est un produit de l'altération des cendres volcaniques des précédents.

L'imogolite est également un produit d'altération des plagioclasses dont les surfaces se couvrent de petites protubérances "polypoïdes" ou d'un réseau de filaments. L'imogolite présente une meilleure organisation cristalline que les allophanes, ce qui est décelable par quelques pics aux rayons X. Vue au microscope électronique, l'imogolite se présente sous forme de fibres très fines.

Les allophanes et l'imogolite évoluent dans les sols pour donner de l'halloysite et de la gibbsite.

	1	2	3	4	5	6	7	8
SiO ₂	41,07	30,56	29,32	38,03	36,74	42,81	57,73	46,61
TiO ₂	0,05	0,72	35,26	-	0,01	0,12	0,04	1,18
Al ₂ O ₃	0,56	0,09	1,02	22,05	62,70	6,59	0,95	3,47
Fe ₂ O ₃	0,65	0,10	1,34	0,88	0,36	1,90	0,42	0,90
FeO	3,78	60,81	1,05	29,17	0,05	3,06	3,57	20,18
MnO	0,23	3,43	0,03	1,57	-	0,08	0,08	1,11
MgO	54,06	3,47	0,36	6,49	0,03	7,48	36,13	7,28
CaO	0	1,13	25,72	1,80	0,02	33,27	0,23	17,23
Na ₂ O	-	-	0,14	-	-	3,75	-	1,04
K ₂ O	-	-	0,07	-	0,07	0,33	-	0,27
H ₂ O ⁺	0,05	-	0,64	-	0,15	0,43	0,52	0,42
H ₂ O ⁻	0,00	-	0,18	-	0,01	0,00	0,04	0,02
	100,45	100,31	99,74	99,99	100,14	99,82	100,52	99,73

1. Forstérite - Finlande
2. Fayalite - Pantelleria, Italie
3. Sphéne - Harar, Ethiopie (ajouter Terres rares 4,51, BaO 0,04)
4. Almaudin - Mt Adirondack, N.Y. USA
5. Andaloussite - Idaho, USA
6. Mélilite - Hawaii, USA
7. Enstatite - Caroline du Nord, USA (+ Cr₂O₃ = 0,46 NiO = 0,35)
8. Ferroaugite - SW Afrique

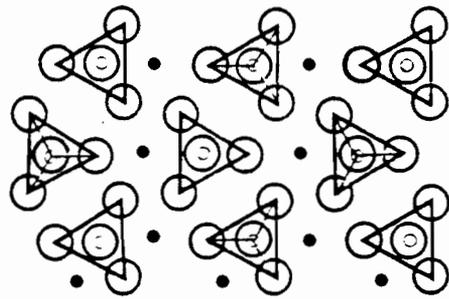
TABLEAU 2-A : Composition de quelques silicates primaires;

	9	10	11	12	13	14	15	16	17
SiO ₂	45,17	57,73	48,42	40,95	37,17	64,66	66,97	64,10	44,17
TiO ₂	2,11	-	0,87	0,82	3,14	-	0,04	0	tr.
Al ₂ O ₃	7,68	12,04	27,16	17,28	14,60	19,72	18,75	22,66	34,95
Fe ₂ O ₃	14,30	1,16	6,57	0,43	3,75	0,08	0,88	0,14	0,56
FeO	2,81	5,41	0,81	2,38	26,85	-	0,17	0,17	0,03
MnO	0,41	-	-	tr.	0,06	-	-	-	-
MgO	13,44	13,02	tr.	22,95	4,23	-	0	0,25	0
CaO	11,18	1,04	tr.	0	0,17	0,34	0,36	3,26	18,63
Na ₂ O	1,35	6,98	0,35	0,16	0,15	3,42	7,88	9,89	0,79
K ₂ O	1,09	0,68	11,23	9,80	8,25	11,72	5,39	0,05	0,05
H ₂ O ⁺	0,19	2,27	4,31	4,23	1,35	0,18	0,01	0,17	0,84
H ₂ O ⁻	0,06	-	0,19	0,48	-	-	0,03	0,06	0,17
F	0,35	-	tr.	0,62	0,85	-	-	-	-
	100,14	100,33	99,91	100,13	100,37	100,12	100,31	100,75	100,24

9. Hornblende basaltique - Colorado, USA
10. Glaucophane - Suisse
11. Muscovite - Inverness, Ecosse, UK
12. Phlogopite - Nelle Zélande
13. Biotite - Californie

14. Orthose - Ceylan
15. Anorthose - Açores
16. Oligoclase - Kenya
17. Anorthite - Californie

TABLEAU 2-A : Composition de quelques silicates primaires.
(in DEER, HOWIE et ZUSSMAN, 1963)



- Si⁴⁺ Au centre des tétraèdres
- O²⁻ Au sommet des tétraèdres
- M₂²⁺ ou Fe²⁺

Fig. 2-1. Disposition des tétraèdres dans un péridot.

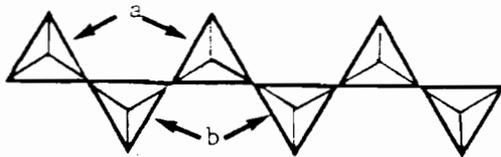
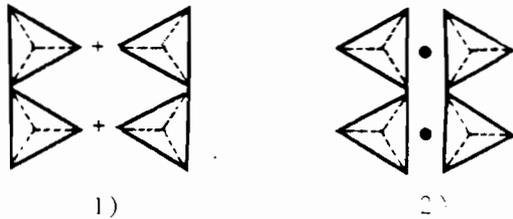
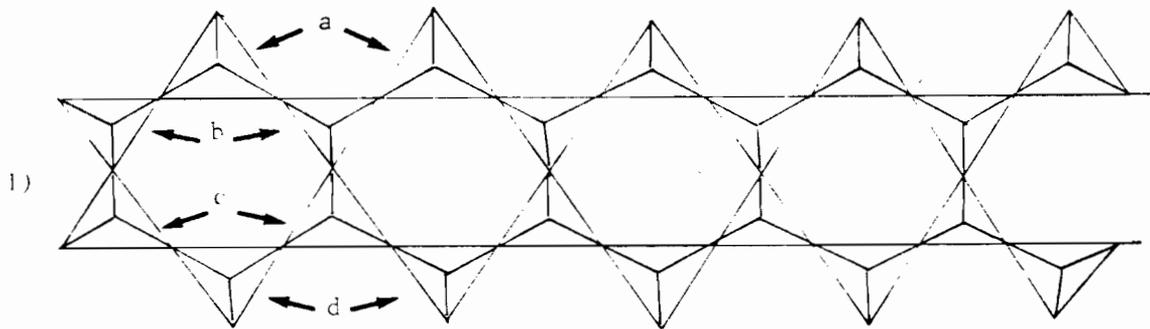


Fig. 2.2 - Chaîne double de tétraèdres dans un pyroxène.

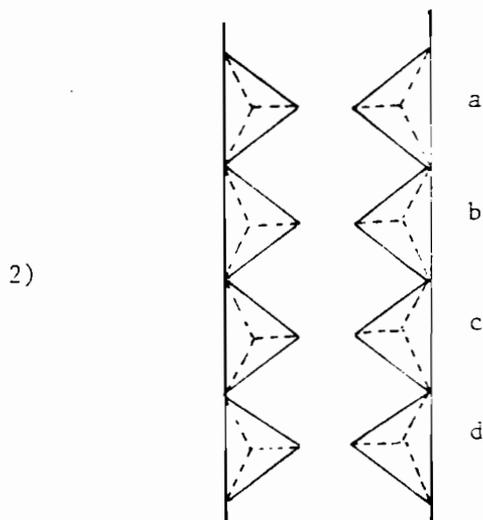


- Vue en coupe d'une chaîne
- 1) Tétraèdres au premier plan
 - 2) Tétraèdres au second plan

● Cations



1)



2)

Fig. 2.3.

- 1) Double chaîne de tétraèdres dans une amphibole.
- 2) Vue en coupe de 2 chaînes
 - a, d au premier plan
 - b, c au second plan

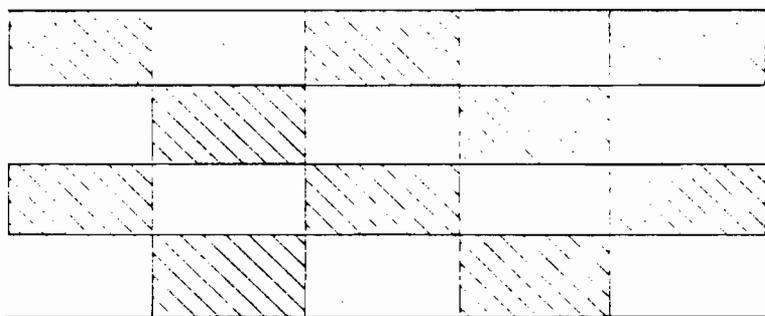


Fig. 2-4.

Vue en coupe des lattes
de palygorskite

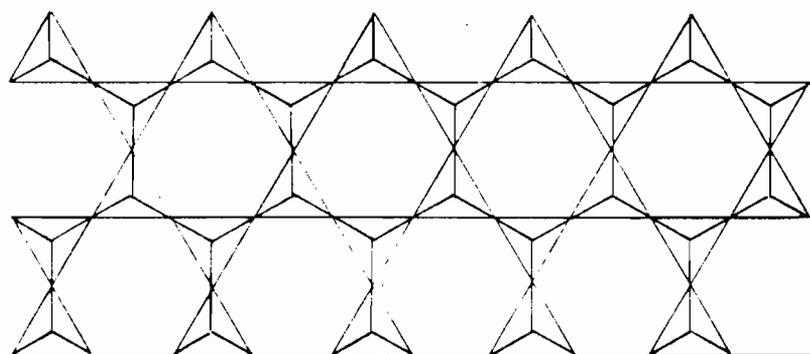
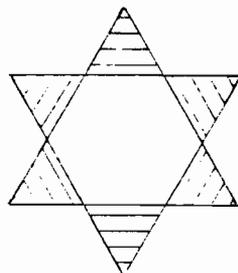
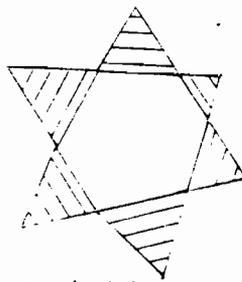


Fig. 2.5. La projection sur un plan horizontal des tétraèdres est un hexagone. En réalité, l'arrangement est assez irrégulier.

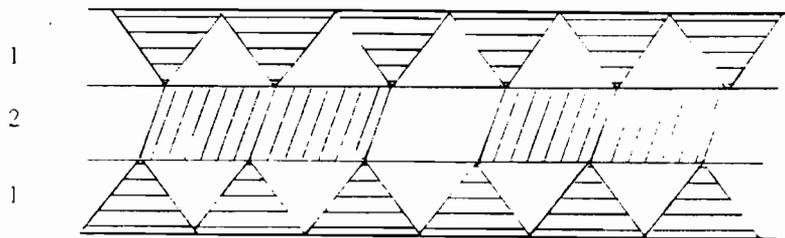
a) Feuillet de tétraèdres



b) Cavité hexagonale
théorique



c) Cavité hexagonale
réelle



d) Coupe d'un mica
1 couche tétraédriques
2 couches octaédriques

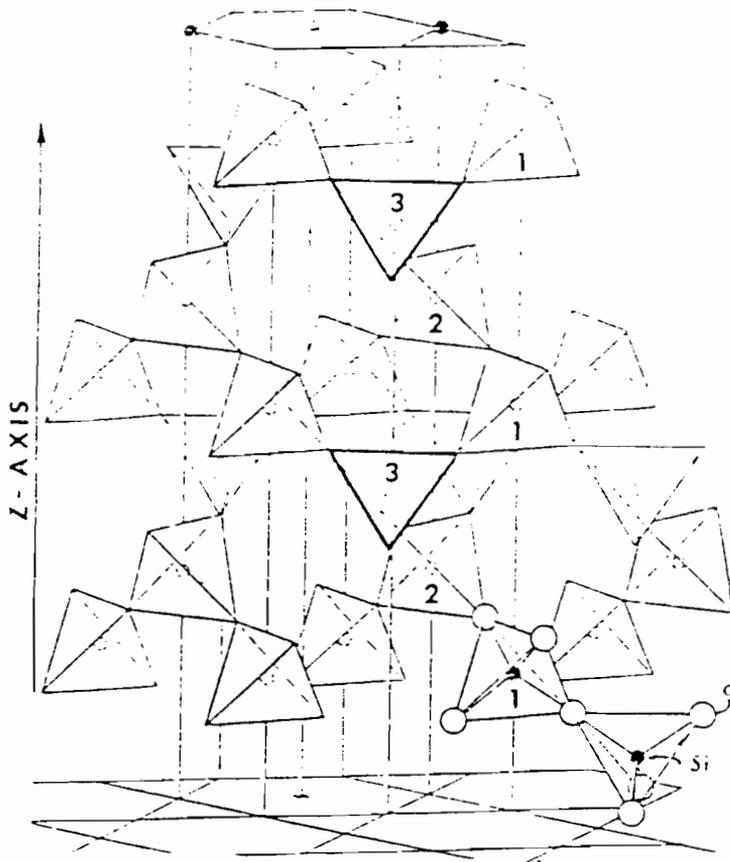


Fig. 2.6. Schéma structural d'un tectosilicate. 1 Si sur 4 est remplacé par Al. Les cations compensateurs (Na^+ , Ca^{++} ou K^+) sont logés dans les cavités.

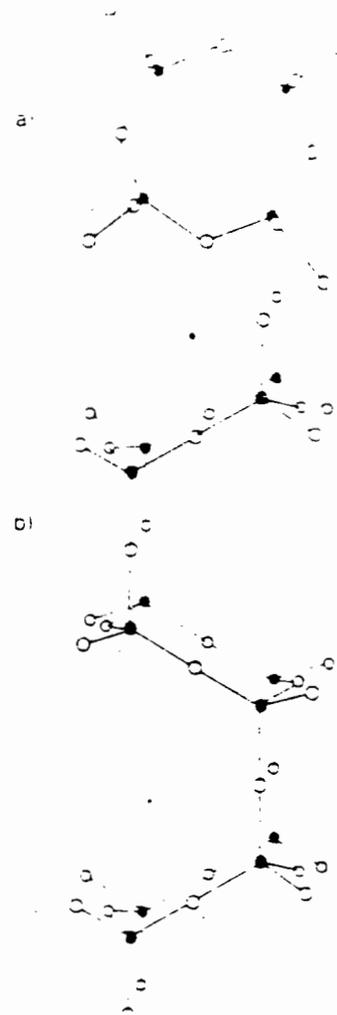


Schéma structural d'un feldspath.

a) Vue en plan
b) Vue en coupe

○ O
● Si/Al

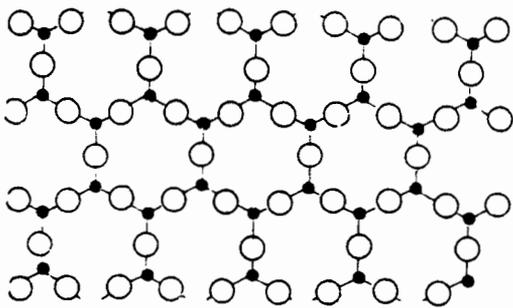
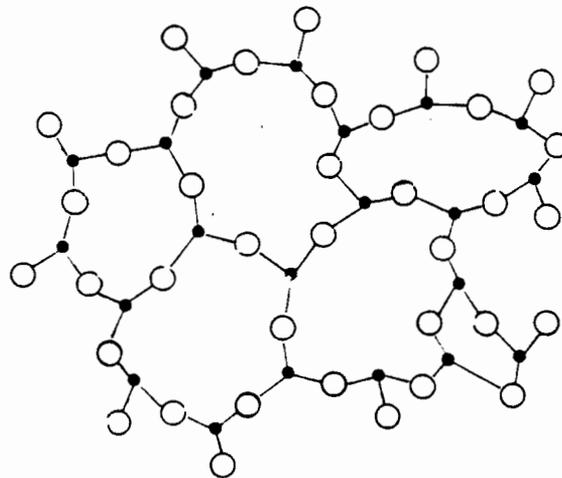


Fig. 2.7. Etat organisé



Etat vitreux

C H A P I T R E 3

LES CONSTITUANTS MINÉRAUX

2. LES OXYDES, HYDROXYDES ET SELS

10. LES BIOXYDES de silice, titane, manganèse, zirconium.
11. LES SESQUIOXYDES d'aluminium, fer, titane.
12. LES SPINELLES à fer, chrome, manganèse.
13. LES HYDROXYDES de magnésium, d'aluminium, de fer, de manganèse cristallisés et amorphes
14. LES SELS
 - a- Les *halogénures* de sodium, potassium, magnésium.
 - b- Les *sulfures* de fer.
 - c- Les *sulfates* de calcium, d'aluminium, de fer et alcalins divers.
 - d- Les *carbonates* de calcium, calcium et magnésium, magnésium, sodium.
 - e- Les *phosphates* d'aluminium, fer, calcium, potassium.
15. CONCLUSIONS.

Les oxydes et hydroxydes constituent un deuxième ensemble de constituants des sols. Certains d'entre eux sont très abondants dans les roches, comme par exemple le quartz, et constituent des résidus de l'altération. Ils s'accumulent généralement dans la fraction sableuse sans subir de modification.

Les autres comme les hydroxydes et oxydes de fer, aluminium et manganèse, sont le plus souvent des produits de la pédogenèse, en particulier dans les sols de la zone intertropicale. Ils ne sont guère altérables et s'accumulent dans les sols où ils peuvent s'indurer.

Les sels forment une variété de constituants, des roches (sédimentaires) et de sols où ils s'accumulent surtout dans les régions arides ou semi-arides.

10. LES BIOXYDES MO₂.

10.1. La Silice SiO₂

A. LES FORMES ANHYDRES.

Cet oxyde se présente le plus souvent sous forme cristallisée, mais on connaît des formes hydratées et amorphes.

Le *Quartz* est le minéral le plus répandu dans les roches. Il cristallise dans le système rhomboédrique et peut se présenter dans certaines roches sous forme de petites pyramides opposées par la base (bipyramidé). Le quartz est dit alors *automorphe*. On le trouve aussi sous forme de beaux cristaux recherchés par les minéralogistes et les joailliers (améthystes, citrines).

La plupart du temps, le quartz se présente sous forme hyaline, laiteuse ou colorée par diverses impuretés mais sans forme géométrique particulière. Il est dit alors *xénomorphe*.

Le quartz est stable dans de larges variétés de températures et de pressions ; il présente une dureté élevée ; pas de clivages ; sa solubilité est faible. Il supporte donc la pédogenèse et le transport.

Le quartz présente une structure tridimensionnelle analogue à celle des feldspaths, mais sans substitution. Les tétraèdres de silice sont reliés par les quatre sommets.

L'altération du quartz est très limitée, mais nullement négligeable. Le passage en solution se fait par l'intermédiaire de formes amorphes. On connaît quelques cas de genèse du quartz dans les sols.

On connaît plusieurs formes de hautes températures.

A la pression ordinaire, on a successivement :

A 573°, passage du quartz α rhomboédrique au quartz β hexagonal.

A 870°, transformation en tridymite.

A 1470°, transformation en cristobalite⁽¹⁾

A 1713°, fusion

La *Tridymite* et la *Cristobalite* peuvent être observées dans des laves acides (rhyolites, dacites en particulier) refroidies brutalement. La cristobalite est assez fréquente dans les sols dérivés de laves ou de cendres acides. Elle est facilement reconnaissable à son diagramme X. On se pose la question de savoir si elle est héritée ou synthétisée dans les andosols.

La *Calcédoine* est une forme particulière où le quartz se présente sous forme de petits cristaux décalés le long de fibres. On a pensé longtemps à la présence d'opale, mais il n'y a que du quartz. C'est le constituant essentiel des silex, cherts, chailles, jaspes etc..

B. LES FORMES HYDRATEES.

Opale $\text{SiO}_2, n\text{H}_2\text{O}$ ou $2 < n < 15$

L'opale est un produit siliceux blanc, soluble dans les alcalis et présentant une perte d'eau notable à basse température. Elle est généralement considérée comme un produit amorphe, car elle donne un mauvais spectre ou pas de spectre de rayons X. On la considère comme un précurseur de divers produits cristallisés.

(1). de SAN CRISTOBAL, localité du Mexique.

L'opale peut provenir :

a) de l'altération de silicates divers, de quartz, avec solubilisation suivie de précipitation de la silice.

b) de l'accumulation de résidus d'origine biologique : tests de diatomées, spicules d'éponge, phytolites etc...

L'examen attentif de l'opale aux rayons X permet de penser qu'il s'agit d'un produit crypto-cristallin. On connaît des opales très désordonnées qui sont produites directement par la croissance de diatomées en "opale - tridymite" ou "opale - cristobalite" dont la structure est désordonnée mais qui présente des raies de la tridymite ou de la cristobalite.

Par diagenèse, on constate un passage continu entre les formes amorphes et le quartz.

opale vraiment amorphe → opale-tridymite → opale-cristobalite → quartz.

Pour que cette séquence puisse avoir lieu, il faut que les ions étrangers aient été éliminés (Al, Ca, Mg, Na, K, OH).

La *Silhydrite* $3 \text{SiO}_2, \text{H}_2\text{O}$ a été découverte en 1969. Un gros départ d'eau se produit vers 165° .

L'ensemble des minéraux anhydres, et les roches qui les contiennent sont très difficilement altérables. Les quartz, calcédoines etc... proviennent souvent des roches-mères et sont transmises par héritage aux sols.

Les produits amorphes (opales) sont, au contraire facilement dissous. Ils ne sauraient exister très longtemps dans les sols des régions humides.

10.2. Les Bioxydes de Titane TiO_2 .

Il existe trois oxydes qui répondent à la formule TiO_2 .

<i>Rutile</i>	quadratique
<i>Brookite</i>	orthorhombique
<i>Anatase</i>	quadratique

Leur couleur est brune à jaune-brun. Ils sont tous trois insolubles dans les acides. Les trois oxydes sont rencontrés dans les roches cristallines. Le plus abondant, et le plus fréquemment observé, est le rutile.

. Structure : Le Titane est au centre des octaèdres qui constituent des files.

On attribue le nom de *Leucocène* à un produit d'altération de l'ilménite et des autres minéraux et roches titanifères. Il s'agit en réalité d'un mélange de rutile, sphène, brookite, anatase, où la teneur en TiO_2 varie beaucoup.

Les différents oxydes passent des roches dans les sols sans subir de modification. Certains pensent que l'anatase peut être synthétisée dans les sols par altération des nombreux silicates contenant du titane comme élément principal ou accessoire.

10.3. Les Bioxydes de Manganèse MnO_2 .

Les oxydes de manganèse où Mn est tétravalent sont nombreux et les formules sont encore mal établies.

La *Pyrolusite* MnO_2 est le type le plus courant. La structure est proche de celle du rutile avec des chaînes d'octaèdres MnO_6 . La *Ramsdellite* a la même formule, mais sa structure est analogue à celle du diaspore. La *Nsutite* a une structure intermédiaire entre les 2 précédentes.

Divers oxydes de manganèse sont associés à d'autres métaux comme :



La *Lithopiorite* est une alternance de couches d'octaèdres MnO_6 avec $(Al, Li) (OH)_6$.

D'autres oxydes n'ont pas de valence fixe pour Mn qui est tantôt 4+ 3+ ou 2+, comme dans la *Birnessite* ou la *Busérite* (nodules océaniques). La *Torodokite* est un mélange de busérite, manganite et birnessite.

10.4. Les Bioxydes de Zirconium.

La *Badleyite* $Zr O_2$ est un minéral peu fréquent et surtout difficile à identifier. Sa densité est 5,4 à 6,0. Elle provient de roches granitiques et métamorphiques et s'accumule dans les sables de plages avec les oxydes de titane.

11. LES SESQUIOXYDES $R_2 O_3$.

Al_2O_3 *Corindon*. Cet oxyde s'observe dans certaines roches métamorphiques. Coloré par du chrome il prend le nom de rubis ; par du fer et du titane celui de saphir. Sa présence dans les sols ne peut être dû qu'à l'héritage. Il n'y a pas de synthèse de cet oxyde dans les sols. Il peut exister dans certaines vieilles bauxites ayant subi le métamorphisme.

αFe_2O_3 *Hématite*. Cet oxyde peut exister dans les sédiments, certaines roches volcaniques, et dans les sols. Il est de couleur rouge (d'où son nom) avec une trainée rouge ou brune. Il n'est pas magnétique. Le diagramme thermique ne présente pas de crochet caractéristique.

Le fer est au centre d'octaèdres formant des couches jointives par les faces.

L'hématite est un produit banal des sols des régions tropicales ou équatoriales. Il provient de l'altération des divers minéraux ferro-magnésiens.

γFe_2O_3 *Maghémite*. Cet oxyde est beaucoup plus rare que le précédent. Il dérive de l'oxydation de la magnétite (d'où son nom) en conservant les propriétés magnétiques.

Le diagramme thermique présente un crochet exo-thermique correspondant au passage :

Maghémite → Hématite

270°

Fe TiO₃ *Ilménite*. Correspond à Fe²⁺, Ti⁴⁺, O₃.

Sa présence est très fréquente dans les roches ignées et métamorphiques ainsi que dans les roches basiques ; sa densité est 4,7 à 4,8.

Le minéral contient parfois beaucoup de Fe³⁺ et se nomme alors *Crichtonite*.

Il est difficilement attaqué par les acides forts (au contraire de la magnétite et de l'hématite), aussi, il reste comme résidu de l'attaque triacide.

Le *Pseudo-rutile* correspond à une formule et à un spectre de rayons X défini : Fe₂Ti₃O₉. C'est un produit de l'altération de l'ilménite, où Fe²⁺ est remplacé par Fe³⁺.

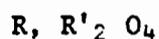
Difficilement altérable dans la nature, il se concentre dans le sable de certaines plages de Madagascar ou du Sénégal où il est exploité pour fournir le titane, métal intéressant l'aviation supersonique.

Une faible altération conduit au leucoxène, mélange d'oxydes et d'impuretés diverses.

Ca TiO₃ *Pérowskite*. Ce minéral est souvent associé à la melilite et la néphéline. Il est attaqué par l'acide sulfurique concentré. Il est souvent associé à des métaux comme Y, Ce, La, Nb.

12. LES SPINELLES.

Les spinelles constituent un groupe de minéraux cristallisant dans le système cubique, dont la formule générale est :



où R est bivalent Fe²⁺, Mn²⁺, Mg²⁺, Zn²⁺

R' est trivalent Fe³⁺, Al³⁺, Cr³⁺

La *Magnétite* Fe^{2+} , $\text{Fe}_2^3 \text{O}_4$ est noire, opaque à reflets bleutés, laissant une trainée noire, de densité 5. Elle est magnétique, propriété perdue au dessus de 578° . Elle est fréquente dans les roches basiques et peut constituer des concentrations importantes exploitables.

Malgré la présence de Fe^{2+} , ce minéral est peu altérable dans la nature ; on le trouve en abondance dans les fractions sableuses des sols dérivés de basalte.

En l'oxydant artificiellement, on obtient de la maghémite.

La magnétite est attaquable par les acides concentrés.

La substitution de Fe par Ti donne de la titano-magnétite.

La *Chromite* Fe^{2+} , $\text{Cr}_2^3 \text{O}_4$, est noire, à éclat métallique.

Elle est associée aux roches ultrabasiques, péridotites et serpentinites. Elle est très difficilement altérable et difficilement attaquable par les acides (recourir à l'acide perchlorique).

La *Haussmannite* Mn_3O_4 est l'équivalent manganique de la magnétite.

13. LES HYDROXYDES.

a) Les *Hydroxydes* $\text{M}(\text{OH})_x$.

La *Brucite* $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Cet hydroxyde n'existe pas dans les sols sous forme indépendante. Il constitue une couche de la chlorite, entre deux feuillets 2/1.

Il présente un intérêt théorique certain. Les atomes de magnésium sont au centre d'octaèdres reliés par les arêtes et constituent une couche continue dite trioctaédrique Fig.3.1.

La *Gibbsite* $\text{Al}(\text{OH})_3$. Monoclinique.

La structure de la gibbsite est très proche de celle de la brucite. Mais, deux positions octaédriques sur trois sont occupées

par des atomes d'aluminium, d'où l'appellation de dioctaédrique Fig.3.2.

La gibbsite est un constituant fréquent des sols des régions chaudes et très humides du globe et pourvus d'un très bon drainage. Elle est présente dans de nombreux sols, cuirasses et bauxites.

Les cristaux sont blancs mais rarement visibles à l'oeil nu. Au microscope, il s'agit souvent de petites plaquettes à contour hexagonal. A l'analyse thermique, un gros crochet endothermique à 300-330° correspond à la perte des OH de constitution. Aux rayons X, un pic important à 4,8 Å permet de l'identifier.

La *Bayérite* et la *Nordstrandite* ont la même formule mais une structure légèrement différente. Elles sont obtenues au laboratoire, mais ne sont que très rarement observées dans les sols.

b) Les *Hydroxydes* M O O H.

On connaît deux paires d'hydroxydes de fer et d'aluminium correspondant à cette formule.

La *Goethite* : α Fe OOH ; le *Diaspore* : α Al OOH

Ces deux hydroxydes présentent la même structure (cf. Fig. 3.3).

La goethite est un minéral jaune orangé laissant une trainée jaune. La courbe thermique présente un crochet endothermique à 330° pas très accusé, car il ne représente qu'une perte en eau modérée 10%. Le diagramme X présente les pics à 3.69 4.19 Å.

La goethite est un constituant banal des sols des régions chaudes et humides du globe et, entre autres, des sols ferrallitiques.

Le *Diaspore*, Al OOH, orthorhombique, présente un crochet endothermique vers 450-500°. Le pic caractéristique aux rayons X se produit à 3,98 Å. Le diaspore n'est pas un minéral des sols. On l'observe dans les bauxites ayant subi le métamorphisme.

γ Fe OOH *Lépidocrocite* et γ Al OOH *Boehmite*.

Ces deux hydroxydes ont une structure identique (cf. Figure 3.3.).

La *Lépidocrocite* est un minéral orthorhombique. Sa présence dans les sols est peu fréquente. Elle est liée à la présence de conditions oxydantes succédant à des conditions réductrices.

La *Boehmite* est également orthorhombique. La perte d'eau se produit, à l'analyse thermique entre 450 et 600°. La diffraction des rayons X donne un pic majeur à 6.11 Å. Cet hydroxyde est moins fréquent dans les sols que la gibbsite. Il est connu dans certaines cuirasses, dans des sols associés aux roches calcaires. Il est très fréquent dans les bauxites du midi de la France.

Autres constituants ferrugineux.

Au cours des dernières décades, on a décrit un minéral nouveau. La *Ferrihydrite* $Fe_5(O_4 H_3)_3$ est un minéral rhomboédrique de couleur rouille qui constitue probablement les accumulations ferrugineuses des podzols. On l'a reconnu également dans des milieux hydromorphes où il est associé à des produits organiques.

D'autres hydroxydes comme la "*rouille verte*" est un hydroxyde ferreux et ferrique et est considéré comme responsable de la couleur vert-bleu de sols hydromorphes. Ce serait le précurseur de la lépidocrocite. L'*Akaganéite* ou β Fe OOH de structure différente de la goethite et lépidocrocite n'a pas été trouvé dans les sols.

La *Limonite* n'est pas un minéral, mais un terme de mineurs qui désigne un produit riche en goethite, et également en impuretés diverses (silice, phosphates, minéraux argileux).

Les hydroxydes de manganèse sont à rapprocher de ceux de fer, aluminium et magnésium.

- α Mn OOH La *Groutite* cristallise comme la lépidocrocite.
- β Mn OOH La *Feitknechtite* cristallise comme la brucite.
- γ Mn OOH La *Mangnrite* cristallise comme la goethite.

Les Hydroxydes amorphes.

Ces hydroxydes sans avoir de formule très précise sont désignés sous les noms suivants :

$\text{Al}_2\text{O}_3, \text{nH}_2\text{O}$	Alumogel ou cliachite
$\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{nH}_2\text{O}$	Stilpnosidérite

Ils sont caractérisés par un gros départ d'eau à basse température (150°). Ils présentent une surface spécifique élevée. Ils sont beaucoup plus solubles dans les acides que les produits cristallisés. Leur présence dans les sols tropicaux est fréquente, mais le plus souvent en petite quantité.

14. LES SELS.

a. Les Halogénures.

L'*Halite* NaCl . Ce sel cristallise dans le système cubique. La structure est un cube à face centrée où chaque ion Na^+ est entouré par 8 Cl^- . L'évaporation d'une solution saline laisse des cristaux empilés de manière à former des pyramides. L'ion Cl^- se reconnaît par réaction avec Ag^+ (AgNO_3).

L'*halite* est présente dans l'eau de mer et dans toutes les nappes ayant traversé des sédiments contenant du chlorure de sodium. La présence dans les sols est toujours liée à une nappe riche ou non en sels, qui peut s'évaporer près de la surface.

La *Sylvinite* KCl - La *Carnallite* $\text{KCl}, \text{MgCl}_2, 6\text{H}_2\text{O}$.

Ces sels sont connus dans certains sédiments du Permien, de l'Eocène etc... où ils sont recherchés comme engrais. Ils résultent de l'évaporation d'eau de mer ou d'eau continentale saumâtre. La seule région du globe où leur dépôt est très récent ou subactuel est probablement la dépression Danakil en Erythrée près de la Mer Rouge.

L'intérêt de ces sels en pédologie est assez limité, mais non en agronomie.

Autres sels: la *Bischofite* $\text{MgCl}_2, 6\text{H}_2\text{O}$; la *Kaïnite* $\text{KCl}, \text{SO}_4\text{Mg}, 3\text{H}_2\text{O}$

b. Les *Sulfures*.

Les sulfures naturels sont sans intérêt en pédologie à l'exception des sulfures de fer.

La *Pyrite* $Fe S_2$, cristallise dans le système cubique. Les ions Fe^{2+} sont au centre d'octaèdres dont les sommets sont occupés par S^{2-} . La couleur est très fréquemment dorée. Par choc, on provoque des étincelles.

Au laboratoire la pyrite se dissout dans l'acide nitrique concentré, mais reste insoluble dans l'acide chlorhydrique.

La pyrite est assez répandue dans la nature, dans certains schistes en particulier ; elle est recherchée pour la fabrication d'acide sulfurique.

La *Marcassite* $Fe S_2$ a la même formule mais cristallisée dans le système orthorhombique et se présente sous forme de fibres rayonnantes dans des boules qu'on trouve dans certains marais.

La *Pyrotite* $Fe S$ est monoclinique, de couleur sombre.

Tous ces sulfures sont stables dans des conditions réductrices mais sont susceptibles de s'oxyder en sulfates ferriques qui donnent une couleur rouille au sol.

c. Les *Sulfates*.

Le *Gypse* $SO_4Ca, 2 H_2O$. C'est le sulfate le plus répandu. Il est le minéral essentiel d'assises particulièrement épaisses provenant d'évaporation lagunaire.

On connaît des variétés cristallines très nombreuses : fer de lance, saccharoïde, pied d'alouette, rose des sables etc... *sélinite*, *albâtre* sont des gypses à grains très fins.

Le gypse est blanc ou incolore, cristallise dans le système monoclinique. Les cristaux sont généralement suffisamment gros pour

être reconnus à l'oeil.

La structure comprend une couche d'ions SO_4^{2-} alternant avec Ca^{2+} . Chaque S est tétracoordonné et chaque Ca est hexacoordonné par 4 O de SO_4 et 2 O de H_2O . Entre deux couches de SO_4Ca est intercalée une couche d'eau (Fig.3.4).

Par chauffage modéré, cette couche d'eau se déshydrate partiellement et est susceptible de se réhydrater. A 300° et au-dessus, on passe à l'anhydrite.

La solubilité du gypse est 2 g/l à 25°C .

Le gypse est présent dans les sols par héritage ou bien par synthèse. Il n'existe que dans les sols des régions à climats semi-arides.

L'*Anhydrite* SO_4Ca orthorhombique.

Ce sel accompagne le gypse dans les sédiments. Il peut provenir soit de la déshydratation du gypse, soit de l'oxydation des sulfures des roches volcaniques. La transformation en gypse est fréquente.

L'*Hémihydrate* $\text{CaSO}_4, 1/2\text{H}_2\text{O}$ est parfois rencontré dans les sols.

D'autres sulfates appartenant aux "évaporites", peuvent être observés dans les sols. Ils sont classés suivant leurs cations :

Na

Na_2SO_4 *thénardite* ; $\text{Na}_2\text{SO}_4, 10 \text{H}_2\text{O}$ *mirabilite* ;

$\text{Na}_2\text{Ca} (\text{SO}_4)_2$ *glauberite* ;

K

$\text{MgSO}_4, \text{CaK}, 3\text{H}_2\text{O}$ *kainite* ; $\text{K}_2\text{SO}_4, \text{MgSO}_4, 2\text{CaSO}_4, 2\text{H}_2\text{O}$ *polyhalite*

$\text{K}_2\text{SO}_4, \text{MgSO}_4$ *langbeinite*

Mg

$\text{MgSO}_4, \text{H}_2\text{O}$ *kieserite* ; $\text{MgSO}_4, 7\text{H}_2\text{O}$ *epsomite* ;

$\text{MgSO}_4, 6\text{H}_2\text{O}$ *hexahydrate* ; $\text{MgSO}_4, \text{K}_2\text{SO}_4, 4\text{H}_2\text{O}$ *léonite*

Sulfates de fer ou d'aluminium et alcalins :

L'*Alumite* $KAl_3 (SO_4)_2 (OH)_6$ est rarement observée dans les sols. Mais il existe de puissantes formations schisteuses riches en alunite. Le soufre provient de pyrites qui par oxydation donnent de l'acide sulfurique qui réagit sur des schistes qui fournit le potassium et l'aluminium.

Les *Jarosites* $(K \text{ ou } Na \text{ ou } NH_4) Fe_3 (SO_4)_2 (OH)_5$ sont des produits fréquents dans certains sols proches des estuaires ou des boues à palétuviers (sols acidosulfatés). Si ces boues riches en sulfures sont exposées à l'air, il y a oxydation avec formation d'acide sulfurique qui réagit avec les hydroxydes de fer.

Na et Mg

$Na_{12} Mg_7 (SO_4)_{13}, 15H_2O$ *Loewéite* ; $Na_6Mg (SO_4)_4$ *Vant hoffite* ;

$Na_2 Mg (SO_4)_2, 4H_2O$ *Bloedite* ; $Na_2Mg Cl_3 (SO_4)_{10}$ *D'ansite*.

d. Les Carbonates.

Les carbonates sont fort nombreux, mais seul un petit nombre de carbonates de Ca, Mg, Na ont un intérêt en pédologie. Tous ces carbonates ont en commun l'ion CO_3^{2-} dont la structure est un triangle équilatéral avec un petit C au centre et trois gros oxygènes aux sommets. A l'intérieur de l'ion CO_3 , C et O sont reliés par des liaisons de covalence normale Fig. 3.5.

Les *Carbonates de calcium*.

Deux formes cristallines, la *Calcite* rhomboédrique, l'*Aragonite* orthorhombique : CO_3Ca .

La *Calcite* est très largement répandue à la surface du globe et présente des formes cristallines très variées (la variété aciculaire est la *lublinite*). Elle fait effervescence avec les acides et perd son gaz carbonique par chauffage à 900° . Sa densité est de 2,71.

La solubilité de la calcite est très faible : 15 mg/l mais, elle augmente fortement en présence de gaz carbonique. La calcite peut

contenir jusqu'à 15% de carbonate de magnésium.

La carbonate de calcium que l'on observe dans le sol peut être dû à l'héritage ; il peut également être synthétisé dans le sol. La distinction entre ces deux types de carbonates est essentielle.

Il peut être intéressant de distinguer la calcite de l'aragonite et de la dolomite.

Distinction avec l'aragonite : *réaction de Meigen* au nitrate de cobalt. On chauffe le minéral en poudre quelques minutes et on ajoute une solution de sel de cobalt. La calcite donne une couleur bleu pâle. L'aragonite donne une couleur lilas foncé.

Distinction avec la dolomite. La dolomite ne fait pas effervescence à froid avec HCl ; il faut chauffer l'échantillon avant d'ajouter l'acide.

Réaction de Lemberg à FeCl_3 : la calcite donne un dépôt d'hydroxyde immédiat. Avec la dolomie le dépôt est plus lent et plus discret.

L'*Aragonite* est orthorhombrique. C'est la forme des roches de haute pression. Mais, elle sert à l'édification des tests de certains organismes vivants, oolites (oeufs de reptiles, ammonites). Densité 2,94.

La *Dolomite* $\text{Ca CO}_3, \text{MgCO}_3$ rhomboédrique. C'est le minéral essentiel des roches nommées dolomies. Elle ressemble beaucoup à la calcite, mais peut être distinguée par la réaction à HCl et au FeCl_3 . Lorsque Mg^{2+} est remplacé par Fe^{2+} ou Mn^{2+} , on a affaire à l'*Ankémite*.

La *Giobertite* ou *Magnésite* MgCO_3 . C'est un minéral d'un très beau blanc, faisant effervescence avec HCl à chaud. Contient 41 à 47% de MgO. Il est très fréquent à proximité des massifs de roches riches en minéraux magnésiens (péridotites par exemple). On connaît également $(\text{CO}_3)_4 \text{Mg}_5(\text{OH})_2, 4\text{H}_2\text{O}$ *Hydromagnésite* ; $\text{Ca Mg}_3(\text{CO}_3)_4$ *Huntite*.

Les *Carbonates de sodium*.

Ces carbonates sont représentés par plusieurs sels très

solubles qui n'existent que dans les régions très sèches.

Gaylussite $\text{Na}_2 \text{Ca} (\text{CO}_3)_2, 5 \text{H}_2\text{O}$; *Trona* $\text{Na}_3\text{H} (\text{CO}_3)_2, 2 \text{H}_2\text{O}$;

Thermonatrite $\text{Na}_2\text{CO}_3, \text{H}_2\text{O}$; *Nahcolite* Na H CO_3

Natron $\text{Na}_2\text{CO}_3, 10 \text{H}_2\text{O}$; *Pirssonite* $\text{Na}_2\text{CO}_3, \text{CaCO}_3, 2 \text{H}_2\text{O}$

Éwéléite $\text{Na}_6 \text{CO}_3(\text{SO}_4)_2$

La solubilité de ces sels est élevée.

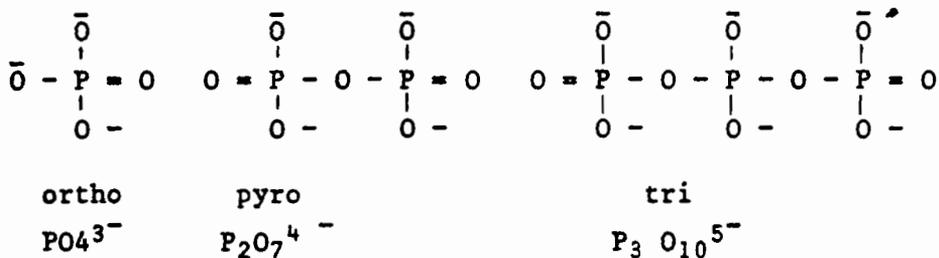
Autres carbonates : Fe CO_3 *Sidérite* ; Mn CO_3 *Rhodocrocite*.

e. Les Phosphates.

Le phosphore est assez peu abondant dans les sols 0,02 à 0,5% avec pour moyenne 0,05%, mais il est très important du point de vue de la nutrition des plantes et des animaux. Il a fait l'objet d'abondantes recherches.

Dans la nature, le phosphore est toujours pentavalent, alors qu'au laboratoire ont sait obtenir P^{3-} P^{4-} et P^{6-} .

P est toujours situé au centre d'un tétraèdre et entouré de 4 oxygènes. Dans la nature, on connaît les ions :



Dans l'industrie on sait préparer facilement des phosphates polymérisés ou polyphosphates ; ceux-ci sont métastables et se transforment facilement en orthophosphates. Dans la nature, il n'y a pas de polymérisation.

LES PRINCIPAUX PHOSPHATES

1) Structure en réseau.

Al PO_4 : *Berlinite*, analogue au quartz.

$(\text{Al}, \text{Fe}) \text{PO}_4, 2\text{H}_2\text{O}$: *Variscite*. On en connaît plusieurs espèces suivant les teneurs respectives en fer : *Strengite* $\text{Fe PO}_4, 2\text{H}_2\text{O}$ et *Variscite Alumineuse* proprement dite.

Variscite et *strengite* sont abondants dans la nature et dans les sols.

2) Structure en "îles.

$\text{Ca}_3 (\text{PO}_4)_2$: *Whitlockite* dans la nature et dans les structures dentaires (calculs).

Les *Apatites*. Ces minéraux constituent les plus importants des phosphates :

$\text{Ca}_5 (\text{PO}_4)_3 (\text{OH}, \text{F})$ *Fluorapatite*.

De nombreuses substitutions sont possibles.

Au lieu de Ca : Sr, Mn, Pb, Mg, Ba

" PO_4 : $\text{SiO}_4, \text{SO}_4, \text{AsO}_4, \text{VO}_4, \text{CrO}_4, \text{CO}_3\text{H}$

" F : Cl, Br, I, OH

On connaît, entre autres :

$\text{Ca}_5 (\text{PO}_4)_3, \text{Cl}$.

$\text{Ca}_5 (\text{PO}_4)_3, \text{OH}$.

$\text{Ca}_5 (\text{PO}_4, \text{CO}_3\text{H})_3 (\text{F}, \text{OH})$.

Dans la nature, la fluorapatite est fréquente dans les roches ignées. L'apatite carbonatée (ou *Francolite*) est présente dans les sédiments marins. Les francolites ou apatites carbonatées sont les phosphates des roches sédimentaires. Elles se présentent sous deux formes : consolidées avec cimentation par la silice, des silicates, des carbonates et/ou des hydroxydes de Fe ou Al, ou bien :

non consolidées avec des graviers concentrés par des processus géologiques.

Les francolites représentent 85% des phosphates exploités industriellement.

L'*Hydroxyapatite* est fréquente dans le guano. La *Dahlite* $\text{Ca}_4\text{Ca}_6(\text{PO}_4)_6\text{CO}_3$ est fréquente dans les os fossiles.

Les *Crandallites* dérivent de $\text{Ca Al}_3(\text{PO}_4)_2 (\text{OH})_5\text{H}_2\text{O}$.

On peut remplacer Ca par Sr, Ba ou Pb.

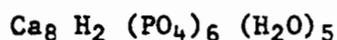
Ces minéraux sont connus avec une certaine abondance en Australie et dans quelques îles du Pacifique.

Le *Millisite* $(\text{Na}, \text{K}) \text{Ca Al}_6 (\text{PO}_4)_4 (\text{OH})_9, 3\text{H}_2\text{O}$ est à rapprocher de la crandallite (Floride, Ile Christmas).

On peut rapprocher de ces minéraux :

La *Wavellite* $\text{Al}_{12} (\text{PO}_4)_8 (\text{OH})_{12}, 20 \text{H}_2\text{O}$

L'*Orthocalcium phosphate* ou OCP



C'est un produit industriel, mais également trouvé dans les os et les dents.

La *Stuvite* $(\text{NH}_4, \text{K}) \text{Mg} (\text{PO}_4) (\text{H}_2\text{O})_6$

Il y a possibilité de remplacer NH par K ou H ; on la trouve dans le guano.

La *Minyulite* $\text{K Al}_2 (\text{PO}_4)_2 \text{OH} (\text{H}_2\text{O})_4$ est rare.

3) Structure en chaînes (ou piles)

La *Monétite* H Ca PO_4 est obtenue dans l'industrie chimique.

4) Structures phylliteuses.

Le groupe de la *Churchite* est représenté par la *Brushite* $\text{H Ca} (\text{PO}_4), \text{H}_2\text{O})_2$ phosphate dicalcique
et $\text{H}_4 \text{Ca} (\text{PO}_4)_2, \text{H}_2\text{O}$ phosphate monocalcique

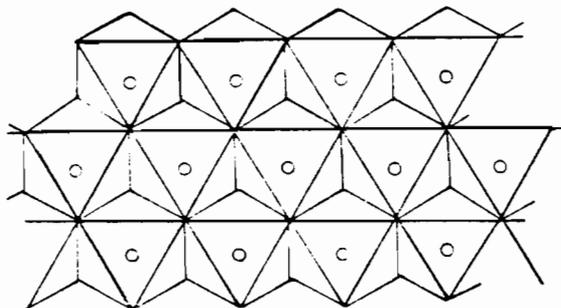
Ces deux phosphates sont obtenus lors du traitement des phosphates calciques naturels par des acides, dans la fabrication des superphosphates.

Ils ne subsistent dans les sols que quelques heures, et se transforment soit en phosphate tricalcique soit en variscite, strengite ou autre sel plus complexe.

Le groupe de la *Vivianite* $\text{Fe}_3^{2+} (\text{PO}_4)_2, 8 \text{H}_2\text{O}$.
En réalité, il y a toujours un peu de Fe^{3+} , substitué à Fe^{2+} . Ce minéral, d'un très beau bleu, peut être trouvé dans des marais. Par oxydation à l'air, il se transforme en phosphate ferrique.

Le groupe de la *Taranakite* $\text{K}_3 \text{H}_6 \text{Al}_5 (\text{PO}_4)_8 (\text{H}_2\text{O})_{18}$.

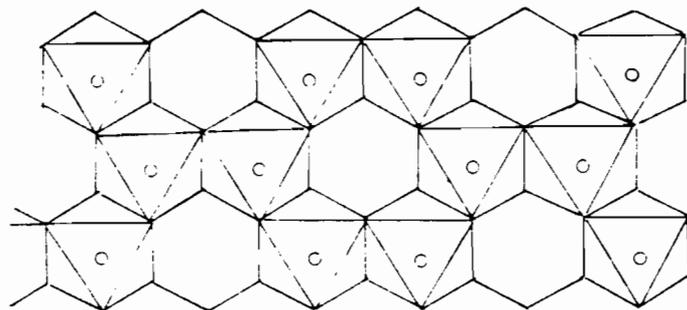
Les taranakites s'obtiennent par action de phosphates de K, ou Am sur des sols riches en aluminium.



○ Magnésium

Fig.3-1.

Le Feuillet brucitique ou trioct-
taédrique. Tous les centres des
octaèdres sont occupés par des
magnésium.



○ Aluminium

Fig.3-2.

Le Feuillet gibbsitique ou
dioctaédrique.
Les centres de deux octaèdres
sur trois sont occupés par des
aluminium.

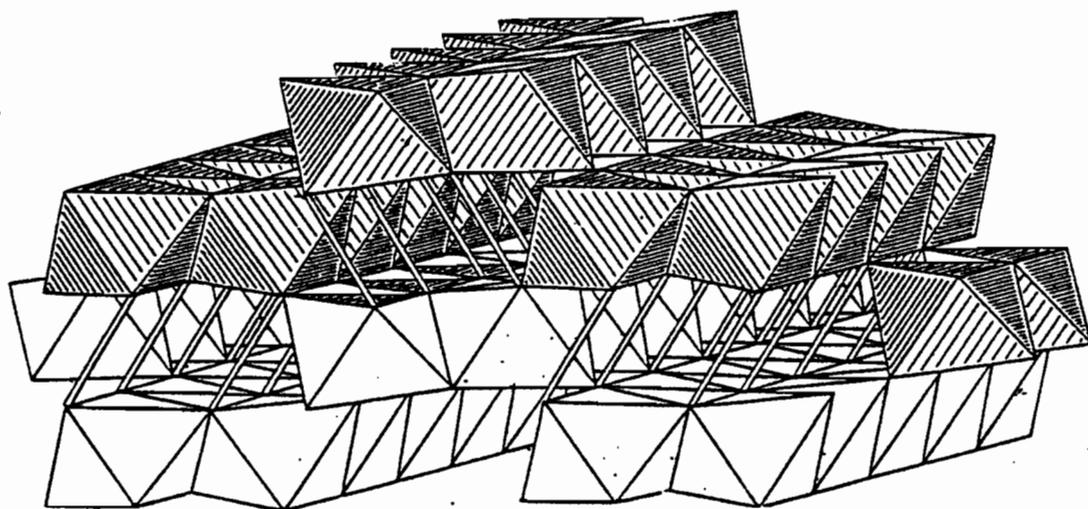


Fig.3.3a - Structure de la goethite ou du diaspore.

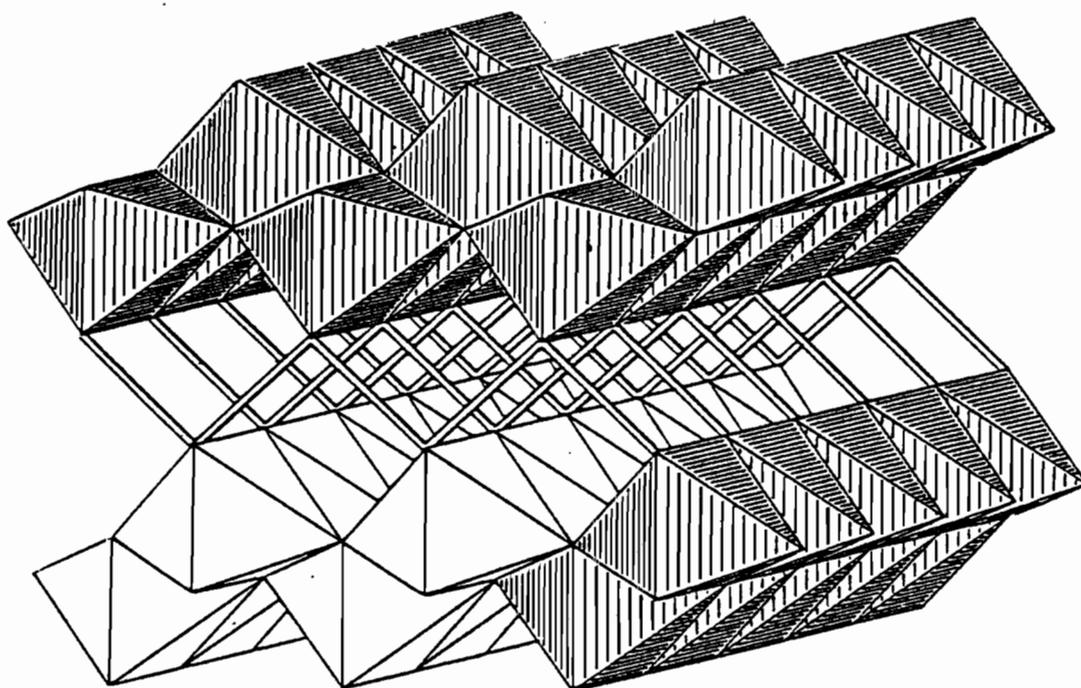


Fig.3.3b - Structure de la lépidocrocite ou de la boehmite

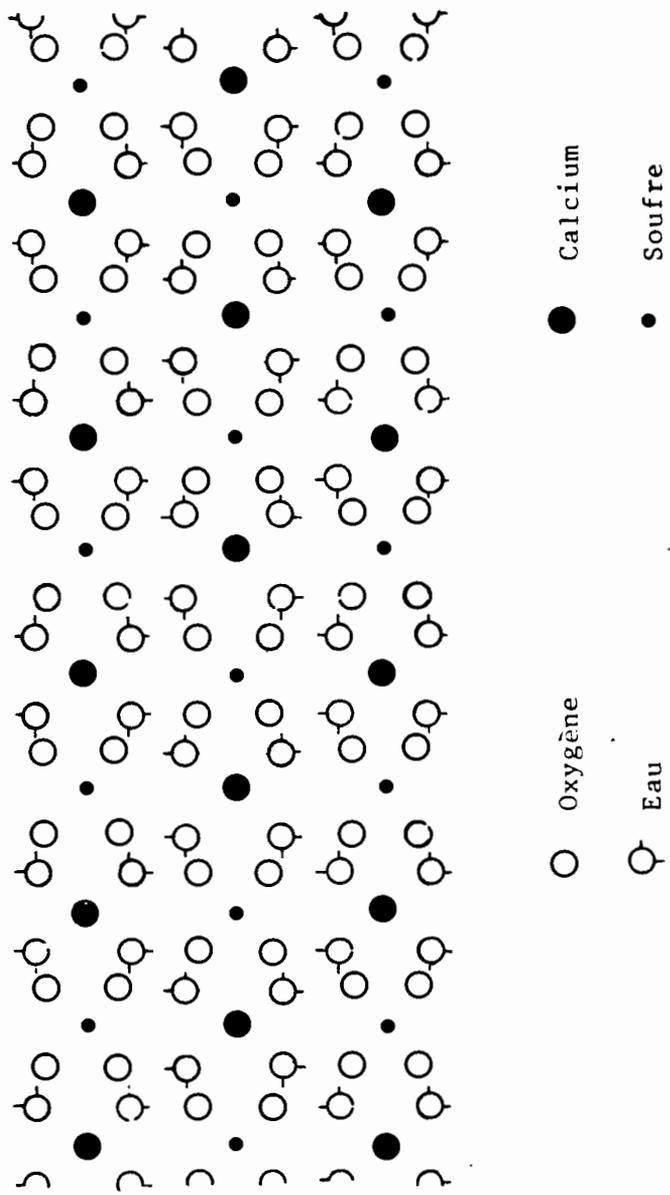


Fig.3-4 : Structure du gypse.

C H A P I T R E 4

LES ROCHES

1. LES VULCANITES.

Modes de mise en place. Structures et compositions : rhyolites, dacites, trachytes, andésites, *Basaltes*, roches ultrabasiques. Les vulcanites et l'altération.

2. LES PLUTONITES.

Modes de gisement. Structures et compositions : *Granites*, syénites, diorites, gabbros, péridotites et ophiolites. Les plutonites et l'altération.

3. LES METAMORPHITES.

Modes de gisement. Structures et compositions. Roches déformées, roches recristallisées : *Schistes cristallins*, *migmatites*. Les *migmatites* et l'altération.

4. LES SEDIMENTOLITES.

Modes de gisement. Structures et compositions. Les roches silico-alumineuses : *Graswackes*, argilites. Les roches siliceuses : *Grès* et roches de précipitation. Les roches carbonatées : *Calcaires* et dolomies. Les phosphates. Les évaporites. Les sédimentolites et l'altération.

5. LES PEDOLITES.

Alluvions, matériaux morainiques, loess.

6. CONCLUSIONS.

INTRODUCTION

Les roches sont considérées ici essentiellement sous l'aspect de matériaux nécessaires à la formation des sols.

Il s'agit d'agglomérats, dont la composition, la structure et la mise en place sont différentes. De ce fait, ils réagissent différemment aux processus d'altération qui tendent à les détruire, processus où, en premier lieu intervient la pénétration de l'eau, facteur essentiel de la destruction des minéraux constitutifs des roches ; le drainage réglant les transformations et les synthèses de minéraux nouveaux.

La présentation ci-après est très proche de celle adoptée traditionnellement. Après quelques indications concernant le mode de gisement, une importance particulière est donnée aux constituants et à la structure responsables essentiels de l'altération et des minéraux ou produits nouveaux formés au cours de la pédogenèse et qui sont très souvent les mêmes dans les diverses catégories de roches présentées.

- les *Vulcanites* résultent de la mise en place, à la surface du globe, ou très près de celle-ci, de matériaux de profondeur, sous forme liquide et refroidis rapidement.

- les *Plutonites* résultent de la mise en place, en profondeur, de matériaux sous forme liquide ou pâteuse et refroidis lentement.

- les *Métamorphites* résultent de la modification par élévation de température, sous pression, souvent en présence de vapeur d'eau, de roches quelconques de surface ou de profondeur.

- les *Sédimentolites* sont des roches constituées de grains de tailles variables, agglomérés et modifiés par la diagenèse.

- Les *Pédolites* sont des roches constituées par des grains de tailles variables mais non agglomérées qui n'ont pas subi de diagenèse.

Les problèmes de pétrogenèse ne sont pas envisagés ici, car seuls la composition chimique, la structure et le mode de gisement ont de l'importance pour la pédogenèse.

1. LES VULCANITES.

Les vulcanites proviennent d'un *magma* issu des profondeurs de l'écorce terrestre et qui se présente en surface ou près de celle-ci, à haute température, à l'état fondu. Il comprend une partie liquide susceptible d'abord de couler puis de se solidifier et des gaz qui vont s'échapper de manière plus ou moins brutale.

La partie solide, ou lave, est constituée essentiellement de silicates. Les silicates peuvent "s'exprimer" et cristalliser par refroidissement des magmas ; on peut avoir également des oxydes métalliques, du soufre etc... Le refroidissement peut être brutal et donner lieu à la formation de verre où il est impossible de reconnaître une espèce minérale précise. Mais la composition du verre n'est pas quelconque et correspond à des constituants qualifiés de "virtuels".

On ne répétera pas ici la liste des constituants silicatés qui est d'ailleurs valable pour les plutonites et métamorphites (cf. Chapitre 2).

Elle peut prendre des formes très variables après perte des gaz. La partie volatile comprend en plus de l'eau, constituant très important, du gaz carbonique, de l'oxyde de carbone, du méthane, des composés chlorés, fluorés, soufrés, boratés etc... La manière dont les laves se mettent en place fait l'objet de longs développements dans les ouvrages de vulcanologie. On essaie d'en donner les types essentiels ci-après.

MODES DE GISEMENT ET DE MISE EN PLACE.

Les éruptions sont caractérisées par des intermédiaires entre de puissants et tranquilles épanchements de lave accompagnés de très peu de gaz, et une abondance de gaz avec peu de lave. On peut reconnaître les modèles suivants :

15. CONCLUSIONS.

Les chapitres 2 et 3 avaient pour objet de fournir un aperçu des principaux minéraux que l'on peut trouver dans les sols. On n'a pas voulu à ce stade faire de différence fondamentale entre les minéraux constitutifs des roches, généralement qualifiés de primaires, et ceux qui en dérivent au cours de la pédogenèse et qualifiés de secondaires. La frontière entre les deux groupes est souvent malaisée à tracer.

On a insisté particulièrement sur :

a) la composition chimique qui permet de connaître les principaux ions renfermés par les constituants et susceptibles d'être libérés par l'altération, de servir à des transformations et synthèses, ou bien d'être éliminés.

b) la structure des constituants qui par sa configuration et sa solidité permet d'en comprendre la solidité ou sa fragilité.

Un grand nombre des constituants examinés, participe à l'édification des roches qui sont étudiées dans le chapitre suivant.

L'*éruption fissurale* où les laves arrivent en surface par des fentes de quelques kilomètres à quelques dizaines de kilomètres. Elles sont très fluides et s'écoulent en surface, en recouvrant des superficies considérables. Ces masses de lave très étendues et très épaisses portent le nom de *coulée stratoïde* ou *trapp*. Les régions du Dekkan (en Inde), du Paraná (en Amérique du Sud), de la Columbia (au Nord-Ouest des U.S.A.) ont été couvertes, au cours de diverses époques par de telles coulées. Plus près de nous, en 1783, une coulée de ce type s'est mise en place en Islande.

L'*éruption hawaïenne* est également une éruption calme : pas d'explosion, peu de gaz, quelques projections à faible distance. Les édifices sont peu élevés et peu marquants dans le paysage. Les coulées sont très fluides et les laves progressent loin et rapidement. Dans ce cas, comme dans le précédent, la roche-mère en place est surtout du basalte.

L'*éruption strombolienne* est assez agitée. Les coulées sont généralement limitées ; elles empruntent des vallées déjà existantes et sont souvent filiformes. Par contre, les projections sont abondantes sous forme de scories (paquets de lave projetés en l'air, refroidis rapidement et présentant une surface irrégulière avec de nombreuses cavités). Ces éruptions ont été fréquentes dans le Massif Central, en France.

L'*éruption vulcanienne* a lieu après une forte accumulation de gaz, suivi d'un débouchage brutal d'anciennes cheminées. Des débris de tous calibres sont projetés dans l'atmosphère où ils se refroidissent. Ils sont transportés parfois fort loin par les vents. Les dépôts sont constitués de blocs, de lapillis, de cendres, tandis que les coulées de lave sont quasi-inexistantes. Ce type d'éruption est connu depuis l'antiquité (enfouissement de Pompéi et d'Herculanum) jusqu'à nos jours (Islande). Il est particulièrement fréquent dans la chaîne andine.

L'*éruption péléenne* se traduit par une explosion violente, l'ouverture de fissures, par où s'échappe la *nuée ardente*, gaz à haute température transportant à grande vitesse des débris de toute sorte, susceptibles de se ressouder par refroidissement. La lave est très peu abondante, visqueuse et forme des pitons, des aiguilles qui tendent à s'écrouler. Le modèle a été pris hors de l'éruption de la Montagne Pelée à La Martinique en 1902. Il est fréquent en Amérique Centrale.

L'*éruption sous-marine* s'accompagne d'un refroidissement brutal de la lave qui forme des coulées vitreuses qui se déchirent pour laisser passer une nouvelle lave fluide qui prend un aspect particulier en coussins (*pillow-lava*).

Les vulcanites émises au cours d'une éruption peuvent être divisées en deux grandes catégories, les roches pyroclastiques et les roches laviques.

A. Les *roches pyroclastiques* proviennent de la projection et de la fragmentation du magma dans l'atmosphère, suivies de chute à la surface du globe. Les fragments peuvent ou non se recimenter ou rester meubles.

Une première manière de les classer consiste à prendre en considération la taille et la cimentation.

Taille des particules	Roches meubles	Roches cimentées
> 30 mm	Blocs, bombes	Brèches
30 à 2 mm	Lapillis	Tufs
< 2 mm	Cendres	Cinérites

Dans les ouvrages de langue anglaise, les roches meubles sont souvent appelées *tephra*. Un certain nombre de ces roches, en raison de leur habitus ou de leur nature pétrographique, sont précisées de la manière suivante :

lapillis ou cendres basaltiques
tufs dacitiques etc.....

Des noms particuliers sont donnés à un certain nombre de ces roches comme :

Pierre ponce. Il s'agit de blocs ou lapillis vacuolaires, bulleux, légers, pouvant flotter sur l'eau ; de teinte claire ; de nature trachytique ou rhyolitique.

Pouzzolane. Ce terme désigne une cendre trachytique, dont la localité type est à Pouzzoles, en Italie méridionale.

Lahar. Ce terme, d'origine indonésienne, désigne une masse non calibrée comprenant des blocs, lapillis, cendres, entraînés sur une pente par suite d'un accident tectonique, de la fonte d'un barrage glaciaire etc...

Coulée boueuse. Cette coulée résulte de la reprise par les eaux de matériaux fins.

Brèche ignée. Il s'agit de blocs de lave cimentés par une lave plus récente.

Ignimbrite désigne des cendres fondues recimentées au moment du dépôt ; il s'agit le plus souvent de matériaux rhyolitiques ou dacitiques.

D'une manière générale, les lapillis et surtout les cendres, violemment projetés dans l'atmosphère et répandus au loin par les vents ont une importance pédogénétique considérable dans toutes les régions où existe un volcanisme actif, et près de celles-ci.

B - *Les roches laviques.* Ce sont des masses de couleurs variées, gris à noir, de plusieurs mètres à quelques centaines de mètres d'épaisseur, parcourues par des diaclases. Une coulée est rarement imperméable et, de ce fait, favorise la pénétration de l'eau et l'altération. On connaît en dehors des laves massives, des types variés de débit :

- *lauzes* : dalles de quelques centimètres d'épaisseur ; celles de la phonolite sont sonores.

- *colonnades* : au moment du refroidissement il se forme des orgues, des prismes, des fentes verticales plus ou moins régulières.

- *coussins* (pillow-lava) : apparaissent lors de refroidissement sous l'eau.

Certaines laves plus visqueuses, surtout acides, donnent des pitons, des dômes, des aiguilles.

La surface des coulées est très variable. Lorsqu'il y a beaucoup de gaz, la lave est dite vacuolaire ou scoriacée. Lorsque la surface est cahotique, on parlera de *cheire* en Auvergne, *aa* aux Hawaï. En absence de gaz, la lave est cordée : *pahoehoe* aux Hawaï.

STRUCTURE DES VULCANITES.

Elle est caractérisée essentiellement par deux phases : l'une est cristallisée et les cristaux sont petits (*microlites*) ou grands (*phénocristaux*), l'autre est vitreuse à *mésostase*. Trois grands types de structure ont été reconnus ; ils résultent tous trois d'un refroidissement rapide du magma liquide initial.

- STRUCTURES MICROLITIQUES.

Elles sont caractérisées par l'extrême abondance de microlites ; de petites cristaux de feldspaths automorphes sont séparés par la *mésostase*, phase vitreuse ou cryptocristalline. On distingue les structures suivantes :

. structure *microlitique aphanitique* : avec uniquement microlites et *mésostase*.

. structure *microlitique porphyroïde* : on observe en plus des microlites et de la *mésostase*, quelques cristaux de grande dimension (phénocristaux).

. structure *hyaloporphyrique* : il n'y a presque pas de microlites.

- *STRUCTURES DOLERITIQUES.*

Les plagioclases constituent de grands cristaux rectangulaires à la manière de lattes s'appuyant les uns sur les autres.

- *STRUCTURES HYALINES.*

Le verre prédomine.

- . l'*obsidienne* est un verre à composition de rhyolite.
- . la *tachylite* a une composition de basalte (rare).

La dévitrification peut être due à des fumerolles ou au temps.

L'existence de plusieurs phases dans une roche peut être considérée comme un facteur favorisant l'altération.

COMPOSITION MINÉRALOGIQUE ET NOMENCLATURE.

ROCHES A FELDSPATHS.

Rhyolites. Ce sont des roches de couleur claire, blanche ou grise. La mésostase est très abondante. Le quartz est souvent visible (bipyramidé).

Les rhyolites alcalines sont peu fréquentes ; les rhyolites calcoalcalines le sont davantage.

Il y a peu, à l'heure actuelle, d'émission de laves rhyolitiques (vallée des Dix mille fumées en Alaska ou Iles Lipari en Italie) presque toujours sous forme d'ignimbrites.

Dans les édifices anciens la rhyolite ne représente qu'une petite part des laves.

Dacites. Ces roches sont de couleur gris clair. Parmi les minéraux, on observe : quartz, andésine et ferromagnésiens. La mésostase est abondante.

Ces roches sont abondantes dans les arcs insulaires (Martinique : dacite à hypersthène) et dans les Andes. Elles se présentent le plus souvent sous forme de pyroclastites.

Trachytes. Ce sont des roches de couleur blanche ou grise avec beaucoup de microlites et une mésostase peu abondante. L'orthose est sous forme de *Sanidine*. Au Puy de Dôme, on observe une variété dite *Domite* à sanidine, oligoclase et biotite.

Les roches sont peu abondantes ; coulées peu étendues ou pitons.

Andésites. Ces roches se présentent sous forme de laves de couleur grise et souvent bulleuses. La structure est microlitique, à mésostase peu abondante, parfois porphyrique, rarement hyaline.

Les caractéristiques minéralogiques sont les suivantes : plagioclase : oligoclase-andésive $< 50\%$; ferromagnésiens : 35 à 40% ; biotite, hornblende, augite, rarement hypersthène (Cantal). Dans la mésostase on note : magnétite, titano-magnétite, parfois cristobalite ou tridymite.

Par vieillissement, des altérations particulières se produisent : porphyre vert ; par *Ouralitisation* des pyroxènes et *Saussuritisation* des plagioclases, tandis que le verre se charge d'épidote et chlorite. Le porphyre rouge est à épidote rose.

Les andésites sont des roches de coulées fréquentes dans les Andes et tous les appareils de la ceinture circumpacifique.

Dolérites. Ce sont des vulcanites de semi-profondeur de composition voisine de celle des basaltes mais présentant la structure doléritique. La *Diabase* est une dolérite où les pyroxènes ont été ouralitisés.

Basaltes. Ce sont des laves de couleur noire, de densité élevée (3), déviant l'aiguille aimantée.

A l'oeil on peut distinguer quelques phénocristaux d'olivine ou d'augite ; mais la structure est le plus souvent microlitique aphanitique.

On peut reconnaître les minéraux suivants :

- . Phénocristaux : olivine, pyroxènes.
- . Microlites : plagioclases (labrador ou bytownite, rarement anorthite) ; pyroxènes, olivine, magnétite.
- . Mésostase : peu abondante.

Les constituants essentiels sont : la silice avec 45 à 55% ; sous forme d'oxydes, atteignent les métaux suivants généralement des taux élevés : Ca, Mg et Fe^{2+} , K est peu abondant ; Al, Na et Ti sont variables.

Les basaltes ne constituent pas une roche unique, mais au contraire toute une série où l'on passe d'un terme à l'autre très graduellement. On peut reconnaître un pôle à silice en excès ; un pôle sous-saturé en silice avec de nombreux intermédiaires. Il peut arriver que le basalte (et ceci est vrai pour d'autres roches) remonte des enclaves de la roche encaissante qui est plus ou moins fondue et déformée. On distingue trois termes principaux.

a) *Basalte tholéitique*⁽¹⁾. Les teneurs en silice sont élevées peut être dues à une contamination par la croûte et supérieures à 50%. Le quartz y est rarement exprimé ; on peut y voir un peu de tridymite. L'olivine est rare ; la roche est pauvre en potassium, sodium et titane. Les phénocristaux sont des plagioclases (An 50 à 100), de l'augite, de l'hypersthène. Il n'y a pas de feldspathoïde.

Ce basalte est celui des massifs intra-océaniques des rides médio-atlantiques (à pillow lava) et aussi des plateaux (Dekkan, Paraná, Columbia etc...). Il est très fluide.

b) *Basalte alcalin* (ou à olivine). Les teneurs en silice sont inférieures à 50% ; on note des teneurs élevées en sodium, potassium et titane.

(1). D'après la province de Thulé et concerne la côte du Groenland, l'Islande, Jan Mayen, le nord de l'Irlande. Cette roche est équivalente à la Sakalavite d'A. LACROIX.

Le plagioclase varie du labrador à l'andésine (An 60 à 30). L'olivine est abondante. Présence de néphéline, analcime, augite titanifère.

Ce basalte est celui des massifs isolés comme celui du Mont-Dore en Auvergne, c'est également celui des régions stables intraocéaniques. Les variétés de basalte sont nombreuses ainsi que les noms, tels que :

- Labradorite* à labrador dominant
- Ankaramite*⁽¹⁾ à pyroxène dominant
- Océanite*⁽²⁾ à olivine dominante.

c) Les *Basanites* présentent des teneurs en silice encore plus faibles, permettant l'apparition de feldspathoïdes. On connaît des basanites à néphéline, leucite ou mélilite.

Le plagioclase est du labrador (An 60-30) ; on note encore olivine, augite titanifère et néphéline.

Les roches suivantes n'ont qu'une importance très faible, tant par la superficie occupée que par l'importance pédogénétique.

ROCHES A FELDSPATHS ET FELDSPATHOÏDES.

Outre les basanites citées plus haut il faut citer les *phonolites*, le plus souvent à néphéline ou à leucite ou analcime. Ce sont les équivalents des trachytes. Elles apparaissent sous forme de pitons ou de petites coulées.

(1). D'après la localité d'Ankaramy (Madagascar)

(2). D'après certains volcans de l'océan indien. Ces deux noms ont été proposés par A. LACROIX.

On peut mentionner également les *Téphrites* équivalentes des andésites. Les *Limburgites* sont à rapprocher des roches de cette famille ; elles montrent de l'olivine et de l'augite, mais la néphéline est inexprimée.

LES ROCHES A FELDSPATHOÏDES SANS FELDSPATHS.

Elles sont peu nombreuses. On peut citer :

- . l'*Etindite* (massif du Mt Cameroun) est une roche claire.
- . l'*Ankaratrite* (massif du centre de Madagascar) est sombre. Ces roches sont riches en néphéline.

LES ROCHES SANS FELDSPATHS NI FELDSPATHOÏDES.

Elles sont peu nombreuses et mal connues. On peut citer la *Picrite* équivalente à une péridotite.

LES VULCANITES ET L'ALTERATION.

Les vulcanites présentent une très grande importance en pédogenèse, car les sols qui en dérivent sont parmi les plus riches du monde et ils sont susceptibles de supporter des concentrations de population particulièrement élevées (Ouest du Cameroun, Colombie etc...). On peut faire à leur sujet plusieurs observations.

- Les roches basiques sont beaucoup plus étendues que les autres. Penser par exemple aux nappes du Paraná, du Dekkan, de Columbia. Les roches neutres ou acides n'occupent, au contraire, que des étendues modérées.

- Les roches basiques contiennent des minéraux relativement faciles à altérer comme les péridots, pyroxènes, amphiboles et plagioclases calcosodiques. Ils contiennent peu ou pas de quartz ; toute leur silice fait partie de silicates ; leur teneur globale en silice est relativement faible à modérée (40 à 60%).

- Les teneurs en chaux et magnésie sont souvent élevées ainsi que les teneurs en fer (ferreux ou ferrique) et en titane.

- Les structures microlitiques (ou doléritiques) dominent ; elles permettent une altération plus rapide.

- Les pyroclastites sont très répandues dans les chaînes circum-pacifiques, et au voisinage de certaines zones de faiblesse de l'écorce terrestre. Elles présentent à l'altération une surface beaucoup plus grande que les roches massives. Leur décomposition est beaucoup plus rapide. Elle aboutit très vite à des substances amorphes ou cryptocristallines (allophanes et imogolite) caractéristiques des andosols.

L'altération des roches volcaniques aboutit dans les régions tempérées ou peu pluvieuses à des minéraux argileux 2/1 variés, mais souvent chargés en fer dans les couches octaédriques. Dans les pays chauds et humides, la kaolinite est fréquente. Mais aussi les oxydes et hydroxydes de fer sont abondants. La gibbsite ou la boehmite sont très souvent observées. Les résidus sableux sont constitués par de la magnétite ou de l'ilménite.

2. LES PLUTONITES.

Les roches plutoniques proviennent du refroidissement lent, en profondeur ou semi-profondeur, des magmas. Ceci entraîne la disparition de la mésostase vitreuse.

MODES DE GISEMENT.

Les *Roches de semi-profondeur*. Ces roches n'ont qu'une importance très limitée et constituent un intermédiaire entre vulcanites et plutonites.

Elles se présentent sous forme de *Filons de Dykes* ou bien de masses lenticulaires (*Laccolites*).

La structure des roches est dite *microgrenue* avec une abondance de cristaux très petits visibles seulement au microscope avec des cristaux très gros, porphyroïdes (généralement des feldspaths). On connaît des microgranites, microsyénites, microdiorites quartziques ; les microgabbros sont proches des dolérites.

Les *Roches de profondeur*. Ce sont toujours des roches compactes, relativement homogènes, se présentant sous forme de masses plus ou moins arrondies ou bombées nommées *Batholites*.

Elles ne peuvent venir à effleurement que par suite d'érosion ou d'accidents tectoniques. Ces masses sont très souvent parcourues par un réseau de diaclases qui favorisent une certaine pénétration de l'eau.

STRUCTURES.

La structure la plus fréquente est *grenue*. Tous les grains, de quelques millimètres à centimètres, sont visibles et souvent identifiables à l'oeil et à la loupe. Les grains sont irréguliers et bien accrochés les uns aux autres.

Le *Quartz* est soit *automorphe* lorsqu'il a ses formes propres géométriques (bipyramidé p. ex.), soit *xénomorphe* lorsqu'il occupe les espaces laissés par les autres minéraux.

Les *Feldspaths* sont généralement bien cristallisés. Dans la structure *monzonitique*, le plagioclase est englobé dans des orthoses beaucoup plus grands.

Les minéraux ferromagnésiens (micas, amphiboles, pyroxènes) sont le plus souvent automorphes.

La structure peut être *porphyroïde* lorsque l'orthose ou la microcline sont très grands ; *aplitique* lorsqu'il s'agit de filons très clairs à petits grains (filons ou poches associés au granite) ; *pegmatitique* à cristaux gigantesques, associés à des minéraux d'origine pneumatolytique (béryl, topaze, micas, lépidolite...) ; *orbiculaire* en balles sphériques.

COMPOSITION MINÉRALOGIQUE ET NOMENCLATURE.

LES ROCHES A FELDSPATHS.

Les GRANITES sont des roches à teinte claire où les grains sont solidement engrenés les uns dans les autres. Les granites sodiques ou alcalins sont rares. Les plus courants sont calcoalcalins^o et contiennent :

Quartz très abondant, *orthose* et *plagioclases*, *micas* blancs et/ou noirs, parfois amphibole ou pyroxène.

Les *Granites* à *biotite* sont très courants ; les *Granites* à *deux micas* sont également fréquents. Les granites peuvent être à amphibole ou pyroxène (la *Charnockite* est à hypersthène). Lorsque l'orthose est de grande taille (2 à 4cm.), on parlera de granite porphyroïde.

Les DIORITES QUARTZIQUES renferment du quartz et des *plagioclases* (oligoclase à andésine mais pas d'orthose ni de microline), et des *ferromagnésiens* (hornblende).

Les SYENITES sont dépourvues de quartz. Elles sont généralement à *orthose* et *plagioclase* ; on note également *sphène*, *apatite*, zircon, titanomagnétite.

La syénite de Syène (Egypte) contient un peu de quartz et se rapproche du granite. La *monzonite* est une roche où la quantité d'orthose approche de celle de plagioclase et où les cristaux d'orthose moulent les plagioclases.

Les DIORITES sont à andésine, hornblende et biotite.

Les GABBROS sont à *plagioclase calcique* (labrador ou bytownite), *pyroxène* (augite). La norite est un gabbro à *hypersthène*.

Les ANORTHOSITES sont des roches claires où abondent les *plagioclases* (sans orthose). Les minéraux colorés sont rares on note un peu de titanomagnétite, rutilé et ilménite.

LES ROCHES A FELDSPATHS ET FELDSPATHOÏDES.

Les SYENITES NEPHELINIQUES sont des roches à déficit de silice : *feldspath*, *néphéline* et *minéraux ferromagnésiens* divers tels que biotite, aégyrine, riebeckite. Ces roches sont parfois accompagnées de pegmatites, de minéraux fluorés.

Les ESSEXITES et THERALITES sont à plagioclases et ferromagnésiens.

LES ROCHES A FELDSPATHOÏDES seulement.

L'IJOLITE est à néphéline, augite, apatite, sphène, calcite, grénat et pérowskite.

LES ROCHES SANS MINERAUX BLANCS.

Les PERIDOTITES sont des roches grenues vert sombre où l'on observe les minéraux suivants : *olivine*, *hypersthène*, *diopside*, *hornblende* brune, grénat, biotite, apatite, spinelles (picotite,

cromite, magnétite.

La *Dunite* correspond à l'olivine seule.

La *Harzburgite* à : olivine et hypersthène.

La *Lherzolite* à : olivine et bronzite et diallage.

La *Kimberlite* est une péridotite micacée.

Serpentinisation. Très souvent la péridotite est remplacée par la serpentine qui est une roche argileuse verte où dominent des serpentinites de formule $\text{Si}_2\text{O}_5\text{Mg}_3(\text{OH})_4$ qui peuvent revêtir diverses formes : phylliteuse : *Antigorite* ou fibreuse : *Chrysotile*. Cette serpentinisation n'est pas due à une altération superficielle mais à des eaux, chargées de silice, venues de la profondeur.

Les *Ophiolites* sont une association de roches basiques à ultrabasiques : diorites, diorites quartziques, gabbros, basaltes, péridotites souvent serpentinisées. On trouve cette association à Cuba, en Nouvelle-Calédonie, en Grèce, au Moyen-Orient. On pense qu'il s'agit d'une fusion du manteau avec épanchement sur le fond des océans.

Les PYROXENOLITES, HORNBLENDITES sont exceptionnellement riches en diallage, hypersthène ou hornblende.

LES PLUTONITES ET L'ALTERATION.

Les plutonites ont une très grande importance en pédogenèse en raison de leur très grande extension géographique. On les observe sous toutes les latitudes et en particulier sur les zones stables de l'écorce terrestre qualifiées de boucliers. Mais contrairement aux vulcanites, ce sont les plutonites acides et riches en quartz (granites et roches quartziques variées) qui ont de l'importance tandis que les roches basiques viennent très loin derrière.

Les modes de gisement en grosses masses difficilement fragmentées malgré la relative abondance des diaclases, ne permettent pas une pénétration facile et rapide de l'eau et l'altération est très variable.

Le quartz est le minéral dominant ; il est difficilement altérable ; il en est de même du mica blanc (muscovite).

Les éléments favorables au développement des végétaux comme chaux, magnésie et acide phosphorique sont peut abondants et dilués dans une masse sans intérêt.

Les résultats de l'altération sont essentiellement des minéraux argileux. Les sesquioxides de fer sont relativement peu abondants dans les sols, car la roche contient peu de fer. La gibbsite est possible, mais en quantité modérée. Le quartz (et parfois la muscovite) reste le constituant le plus important des sables, eux-mêmes abondants.

3. LES ROCHES METAMORPHIQUES (ou METAMORPHITES).

Les roches métamorphiques sont des roches d'origine diverse et qui ont subi des déformations et recristallisations sous l'influence de la température, de la pression et de vapeur d'eau.

MODES DE GISEMENT.

Ils sont analogues à la fois à ceux des roches sédimentaires et à ceux des roches plutoniques. Ils s'observent donc dans les mêmes types de gisements.

TEXTURES ET STRUCTURES.

Les roches métamorphiques ont subi des changements importants, par suite des pressions et/ou de températures élevées.

Les cristaux subissent d'abord une granulation importante (*Cataclase*) avec réduction de taille. Les cristaux peuvent alors s'orienter suivant des directions privilégiées et présenter des textures *rubanées* ou *litées*. Certains cristaux deviennent alors beaucoup plus grands que les autres (variété *Chiastolite* de l'andalousite).

Les roches métamorphiques peuvent subir une fusion partielle se traduisant par un aspect hétérogène qui tend à devenir de plus en plus homogène. A la limite, la roche prendra l'aspect d'une véritable plutonite.

Les principales structures sont :

- . la structure *Granoblastique* caractérisée par la juxtaposition des minéraux non orientés fortement engrénés les uns dans les autres.
- . la structure *Lépidoblastique* présentant une abondance de minéraux phylliteux comme dans les micaschistes.
- . dans la structure *Nématoblastique*, les minéraux sont en aiguilles.

- . dans la structure *Diablastique*, les minéraux sont enchevêtrés.
- . dans la structure *Porphyroblastique*, il y a apparition de gros cristaux comme dans gneiss oillé.
- . la structure *Poeciloblastique* est caractérisé par de grands phénoblastes englobant d'autres phénoblastes.

COMPOSITION MINERALOGIQUE ET NOMENCLATURE.

Les roches peuvent subir des déformations :

- une recristallisation sans réorientation
- une recristallisation avec nouvelle orientation
- une fusion partielle ou complète. Les produits nouveaux obtenus dépendent très fortement des points de départ.

1 - ROCHES A DEFORMATION SIMPLE. Les roches acquièrent un *clivage*.

Les *Schistes ardoisiers* proviennent de pélites.

Les *Phyllades* sont des ardoises grossières dérivées de pélites gréseuses ; on parlera de *Quartzophyllades* quand elles dérivent de grès ; les plaques sont grossières et plus ou moins épaisses.

Les constituants sont des minéraux argileux : séricite, illite, chlorite ; quartz, feldspaths, pyrite, magnétite.

Une *Mylonite* désigne toute roche broyée.

2 - ROCHES RECRISTALLISEES.

Elles s'observent dans les auréoles de métamorphisme. Les nouvelles roches obtenues dépendent des roches de départ.

Les grès donnent des *Quartzites*.

Les grauwackes des *Quartzites impures*, à biotite ou hornblende.

Les calcaires donnent des *Marbres* avec des silicates calciques ou magnésiens.

Les roches volcaniques donnent des roches *Méta volcaniques* (méta andésites ou méta basaltes).

Les schistes deviennent des *Schistes tachetés* où l'hématite devient magnétite, la séricite devient muscovite. Les silicates du métamorphisme apparaissent (gros cristaux d'*Andalousite*). L'intérieur prend un aspect dit corné à grains très fins où l'on peut reconnaître toutefois du quartz, du mica, de la microcline, de l'apatite etc...

3. SCHISTES CRISTALLINS à minéraux *orientés* ou *Ectinites*.

La mobilisation chimique est faible, les roches conservent une composition analogue mais les roches prennent une texture litée par suite de l'orientation des minéraux. Les nouvelles roches sont fonction des roches de départ :

a) *Série Schisteuse*. Si on part, par exemple, d'un schiste ardoisier à illite et chlorite et séricite, à quartz et feldspaths non visibles, suivant l'intensité du métamorphisme, on verra apparaître successivement :

. Les *Schistes sériciteux* ou *chloriteux* sont des schistes à aspect lustré, où l'on peut observer des cristaux d'albite et d'épidote. C'est à ce niveau qu'on situera les *Talcschistes* magnésiens, les schistes à actinote calcique, les *Schistes bleus* à glaucophane et lawsonite.

. Les *Micaschistes* à deux micas présentent des lits de micas blancs et micas noirs séparés par du quartz. On y observe également du disthène, de la staurotide, du grenat et de petites quantités de plagioclases.

. Les *Gneiss* représentent les roches métamorphiques les plus répandues. Ils peuvent provenir de modifications subies par des granites, des syénites, des syénites néphéliniques, des trachytes mais aussi des grès arkosiques, des grauwackes etc...

Dans les *Gneiss* à *deux micas*, l'orthose et la sillimanite apparaissent ; l'orthose peut atteindre de fortes dimensions dans les gneiss ocellés. Le disthène et la staurotide disparaissent.

. La *Granulite* voit disparaître la biotite et la sillimanite, tandis qu'apparaissent l'orthose et le grenat.

. La *Leptynite* est une roche claire à quartz, microline, oligoclase, avec un peu de mica et de grenat.

b) La *Série pélitique*. Il est utile de distinguer les matériaux : à dominance arénacée on obtient des quartzites ou leptynites ; à dominance carbonatée, on obtient des marbres à minéraux magnésiens ; à dominance calcaropélitique (marnes), on obtient des schistes lustrés à séricite, chlorite, calcite et amphiboles.

4. LES MIGMATITES.

Elles apparaissent lorsque la mobilisation chimique est importante et la fusion partielle. On obtient des gneiss à grains grossiers à foliation fruste ou confuse avec les minéraux suivants : quartz, microline, oligoclase, un ou deux micas, cordiérite, andalousite, sillimanite. Deux grandes catégories ont été distinguées :

. Les *Migmatites hétérogènes* se remarquent par une partie non fondue et une phase liquide qui tend à l'envahir par des filonnets, des enclaves etc...

Les *Migmatites homogènes* sont représentées par des *Embréchites* qui constituent une transition entre les ectinites et les migmatites (gneiss ocellés) et les *Anatexites* qui présentent une foliation contournée, irrégulière, qui tend vers un véritable granite (souvent à cordiérite).

LES METAMORPHITES ET L'ALTERATION.

Les métamorphites représentent une très grande variété de roches qui se rapprochent tantôt des plutonites tantôt des sédimentolites. Leur comportement se rapprochera tantôt des unes, tantôt des autres.

On peut toutefois faire deux sortes d'observations, concernant la composition minéralogique et l'orientation des minéraux.

Le métamorphisme fait apparaître des minéraux nouveaux dont certains sont propres aux roches métamorphiques et même à un degré donné de métamorphisme, comme les silicates particuliers qui constituent l'andalousite, la disthène, la sillimanite, la staurotide. Or, ces minéraux sont très résistants à l'altération. On les retrouve intacts dans la fraction sableuse. Il en est de même du graphite qui demeure intact alors que bien d'autres minéraux s'altèrent autour de lui. Le métamorphisme rend certaines roches plus cohérentes, en favorisant la cristallisation, la métasomatose, qui rendent plus difficile la pénétration de l'eau et par conséquent la désagrégation et la dissolution de certains constituants comme la calcite.

Par contre, le métamorphisme provoque le développement de plans de minéraux particuliers, de schistosité. Ceci peut favoriser la pénétration de l'eau donc de l'altération, si les plans en question sont fortement redressés, mais la freine au contraire, si ces plans sont parallèles à la surface.

Les produits de l'altération seront les mêmes que ceux des plutonites et roches sédimentaires. Le contenu des sables pourront être fort différents.

4. LES SEDIMENTOLITES.

Toutes les roches précédentes subissent sur les continents des modifications que l'on rassemblera sous le nom d'*altération*. Celle-ci peut être physique et se traduira par une fragmentation, une désagrégation aboutissant à une séparation des cristaux élémentaires. Elle peut être chimique essentiellement sous l'effet de l'eau avec pour effet la dissolution, l'hydrolyse, la chélation se traduisant par l'apparition de constituants nouveaux qui se réorganisent pour former des sols. Mais une partie, ou parfois la totalité, des corps nouveaux formés sont *déplacés* par l'érosion due à l'eau courante, aux glaces, aux vents et *redéposés* ou *reprécipités* plus loin, à la surface des continents, dans des lacs ou dans la mer. Ces matériaux nouveaux se déposent en couches plus ou moins horizontales d'épaisseur variable (quelques centimètres à quelques milliers de mètres) et de nature variable. Ces dépôts sont dénommés *sédiments*. Avec le temps ils subissent la *diagenèse*. C'est un ensemble de phénomènes physico-chimiques par lequel un sédiment frais est transformé en roche cohérente. Ces nouvelles roches sont dénommées ici *Sédimentolites*. Les quatre processus essentiels sont les suivants : compactation, cimentation, recristallisation, métasomatose. Un certain nombre de matériaux ont pu échapper à la diagenèse on propose de les nommer *Pédolites*.

Pour classer les roches sédimentaires on peut s'adresser à deux types de critères : l'un est l'origine et on parlera de roches détritiques, d'origine chimique ou d'origine biologique, l'autre tient compte de la dimension des particules. Celles-ci ne peuvent être prises en compte que dans le cas de roches terrigènes ou de roches provenant de solutions mais remaniées par la suite.

- Les *Rudites* correspondent à des roches dont les particules sont plus grandes que 2 mm. ; de 2 à 4 mm. il s'agit de graviers, et roches graveleuses ; au dessus de 5 mm. il s'agit de galets et blocs (poudingues s'ils sont arrondis, brèches s'ils sont anguleux).

- Les *Arénites* correspondent à des roches dont les éléments remaniés sont compris entre 2000 μ et 62 μ il s'agit de sables et grès.

- Les *Lutites* correspondent à des roches dont les éléments sont inférieurs à 62 μ . On distingue les *Siltites* comprises entre 62 μ et 4 μ , des *Argilites* inférieures à 4 μ .

Lorsqu'il y a des débris calcaires, on parlera de calcirudites, calcarénites, calcilutites. Comme pour les roches métamorphiques, on tiendra compte de la nature des matériaux de départ.

On reconnaîtra ici quatre grandes catégories de roches sédimentaires que l'on tentera de séparer d'après la dimension des particules, les roches silico-alumineuses, les roches siliceuses, les roches calcaires, les évaporites.

ROCHES SILICO-ALUMINEUSES.

Elles sont essentiellement d'origine terrigène. A partir d'une fragmentation effectuée sur les continents, ont eu lieu successivement : transport, dépôt et diagenèse.

Les *Rudites* comprennent une grande variété de roches détritiques à gros éléments.

Les *Poudingues* sont d'origine torrentielle, fluviolacustre avec des galets en désordre non classés. On distingue des poudingues de piedmont de montagne, de cônes de déjection ; ils peuvent être intraformationnels c'est-à-dire être situés à l'intérieur d'une série.

Les *Tillites* sont constitués de matériaux d'origine glaciaire avec des blocs très gros et un ciment argileux.

Les *Arénites* comportent des roches à éléments variés. C'est dans cette catégorie que se situent une très grande quantité de roches qu'on peut subdiviser en :

A - Les *Grès Feldspathiques* comportent plus de 20% de feldspaths (en Angleterre on parlera de *Grit*) ; si la teneur en feldspaths dépasse 50% il s'agira d'*Arkose*.

En présence de micas on parlera de grès quartzo-feldspathiques mica-
cés ; si les lits de micas sont réguliers, il s'agira de *Pecanite* ;
si les micas sont sous forme de grandes plaques flexibles, il s'agira
de *Itacolumite*.

Les *Grauwackes* sont des sédiments terrigènes mal triés compor-
tant des grains très variés (quartz, feldspaths, pyroxènes etc...) avec un ciment argileux, souvent chloriteux. Cette roche qui présente des marques d'un rythme dans la sédimentation caractérise les orogè-
nèses anciennes (hercyniennes). On retrouve des roches analogues dans la chaîne alpine avec des lits de grès, de shales, elles portent le nom de *Flysch*.

Il existe dans les Alpes une grande variété de flysch depuis le wildflysch brèche jusqu'au flysch argileux (où divers minéraux argileux comme illite ou kaolinite dominant) ou flysch calcaire. On peut leur rapprocher :

- les *Molasses*, grès tendre à ciment calcaire et argileux, le *Kacigno* flysch calcaire.

B - Les *Lutites* comprennent :

. Les *Shales* sont à grains fins (*Argilites*). Si les fractions sont plus grossières, on parlera de *Siltites*. Leur composition est variable et voisine de celle des grauwackes. Ils peuvent contenir des matières organiques, du soufre, du calcaire.

. Les *Argilites* sont constitués essentiellement de minéraux argileux⁽¹⁾. Deux origines sont possibles. Elle peut être terrigène : ils peuvent être formés sur les continents et transportés par les fleuves et déposés sur le fond des océans. Elle peut être synthétisée dans un milieu particulier océanique, lacustre etc..., par précipitation à partir d'ions en solution.

(1). En dehors de la glauconite, les minéraux argileux des argilites sont souvent les mêmes que ceux des sols.

ROCHES SILICEUSES.

Elles peuvent provenir d'apports de fragments d'origine terrigène et de la taille des sables, ou bien de silice en solution qui précipite dans des milieux variés.

LES ROCHES SILICEUSES D'ORIGINE TERRIGENE.

Il s'agit le plus souvent de Grès (arénites), formés de grains de sables, enrobés de ciment presque toujours siliceux, avec parfois quelques feldspaths ou micas, et rarement des minéraux fragiles. Parmi les principales variétés, on peut citer :

- . Grès à ciment siliceux ; comme le grès de Fontainebleau à 99% de silice.
- . Grès quartzeux : avec des grains de quartz et un ciment en petites masses de quartz de néoformation.
- . Grès quartzite : les grains de sable ont été nourris par le ciment de silice secondaire.
- . Quartzite : pas de ciment visible ; les grains sont engrenés et dentelés.
- . Grès à ciment ferrugineux : voisins de certaines cuirasses.

Les grès constituent très souvent des formations spectaculaires dont les rebords en falaise se voient de très loin, comme les grès de Nubie, du Mali, du Roraima (plateau guyanais) et diverses zones du Brésil.

ROCHES SILICEUSES DE PRECIPITATION.

Elles peuvent être considérées comme la contre partie de la pédogenèse sur les continents. La silice qui provient de l'altération des silicates est véhiculée sous forme de solution ou de suspension. Elle précipite pour son propre compte ou bien est fixée d'abord par des organismes vivants comme les diatomées, les éponges ou les radiolaires.

Les *Diatomites* résultent de l'accumulation de frustules de diatomées (algues se développant dans la mer, les lacs ou sur les continents). Elles constituent un dépôt blanc, poreux, léger, tendre avec un peu d'argile et de quartz. L'origine de la silice est à rechercher dans des produits volcaniques riches en silice, mais aussi dans l'altération d'autres roches.

Les *Radiolarites* (les radiolaires sont des protozoaires rhizopodes microscopiques à test siliceux) sont constituées par une pâte à calcédoine ou quartz. C'est une roche très dure, sombre à cassure esquilleuse. On en connaît diverses variétés, qui se différencient par la couleur et la composition.

Les *Jaspes* ont une couleur rouge due à du fer ferrique. Les *Lydiennes* ont une couleur noire due à de la matière organique (et de la pyrite). Les *Phthanites* sont vert pâle (avec chlorite et fer ferreux).

Les *Spongolites* sont des roches à spicules d'éponge (un spicule est un élément siliceux allongé à canal axial). On connaît les variétés suivantes : la *Gaize* est un grès glauconieux à spicules d'éponge. Le *Chert* est une roche à spicules d'éponge qui ressemble au silex. Les cherts constituent des formations rubanées riches en hématite dans les roches précambriennes américaines où elles représentent des accumulations considérables ; elles sont nommées *Taconites* au Canada, *Itabirites* au Brésil.

On connaît d'autres roches siliceuses associées aux calcaires. On pense que la silice a précipité dans des boues calcaires où elle s'est concentrée pour former des accumulations particulières.

Le *Silex* est une roche très dure se présentant sous forme de rognons arrondis, bicornus. Elle est constituée par une masse centrale de calcédoine entourée d'un cortex blanc d'opale. Le silex subsiste dans le sol après dissolution du calcaire ; il raie le verre et est transparent sur une mince épaisseur.

Le *Chaille* est une forme opaque de silex, sans cortex d'opale et soudé directement à la gangue.

La *Meulière* est une roche plus ou moins vacuolaire à cavités irrégulières, de couleur crème ou fauve ; elle contient souvent des empreintes de plantes (characées dans le Bassin Parisien). Elle est associée à un calcaire lacustre.

On connaît d'autres roches siliceuses comme la *Porcellanite* qui est une roche de couleur crème à cassure conchoïdale, elle est constituée de quartz.

La *Silcrète* constitue des amas siliceux de surface ou de faible profondeur, contenant surtout du quartz et de faibles teneurs en impuretés (Fe, Ti, Al). Cette roche sera étudiée en détail plus loin.

ROCHES CARBONATÉES.

Ces roches sont extrêmement variées. Les *Calcaires* contiennent surtout de la calcite, mais on observe souvent de l'aragonite. Les *Dolomies* sont à dolomite (carbonate de calcium et magnésium). La pédogenèse s'effectue essentiellement après dissolution partielle ou complète des carbonates. Les calcaires peuvent être classés d'après leur constitution et leur structure mais aussi d'après leur teneur en éléments résiduels non carbonatés.⁽¹⁾

Les *Calcaires purs* sont des calcaires à grains très fins > 99% de Ca CO_3 , plus ou moins recristallisés. Dans cette catégorie on peut ranger les *Calcaires noduleux*, les *Marbres*, les *Calcaires oolithiques*. Les *Oolites* sont des fragments de la taille d'une tête d'épingle entourés de dépôts concentriques de carbonate. La dissolution de ces calcaires laisse une quantité de résidu insignifiante.

Les *Calcaires à faible quantité d'impuretés* sont très répandus (1 à 10% environ). Ce sont en général tous les calcaires contenant des débris d'organismes (entroques, lamellibranches, algues, bryozoaires etc...) La *Craie* est une de ces roches. Elle est constituée essentiellement de *Coccolithes* (tests calcaires d'algues appelées

(1). On peut dire calcirudites, calcarénites, calcilutites etc.

coccolithophoridées), de *Foraminifères* (globigérines). Les teneurs en calcaire est de 95 à 98%. La fraction argileuse est faible et composée de montmorillonite, de kaolinite et autres minéraux.

Les *Calcaires impurs* contiennent plus de 10% d'impuretés diverses (sables, minéraux argileux, pyrites, phosphates etc...).

On parlera de *Calcaires gréseux*, de *Calcaires argileux* (5 à 35% d'argile), de *Marnes* (35 à 65% d'argile), d'*Argiles calcaires* (65 à 95% d'argile), de *Craie argileuse* (> 10% d'argile). Le *Tux* est un calcaire assez dur imprégné de glauconie et d'oxyde de fer.

Les calcaires impurs présente une très grande variété.

Les dolomites sont très fréquentes, associées aux calcaires. Il existe des termes de passage entre les dolomies, les calcaires dolomitiques et les calcaires.

Les roches phosphatées (cf. Chapitre 3) sont particulièrement recherchées par l'industrie minière comme source de phosphore. Elles contiennent des minéraux assez peu ou très peu solubles. Leur intérêt dans la pédogenèse est très limitée.

LES EVAPORITES.

Elles constituent des roches où dominant des sels beaucoup plus solubles que les carbonates de calcium et/ou de magnésium. Il s'agit de gypse et anhydrite et aussi de sels de métaux alcalins très solubles comme halite, sylvinite etc... (une liste détaillée de ces sels a été donnée au chapitre 3). Seuls le gypse et l'anhydrite ont une importante pédogénétique. Les roches constituées de sels très solubles sont peu importantes comme roche-mère pour les sols.

LES SEDIMENTOLITES ET L'ALTERATION.

L'altération des sédimentolites est fonction de la structure des roches et de la nature des constituants.

La pénétration de l'eau est très largement réglée par la structure et la disposition des lits de minéraux.

Un grand nombre de roches est constitué par des minéraux qui sont, eux-mêmes, le produit d'altération comme les minéraux argileux, des shales, ou argilites, ou bien est constitué de minéraux résistant à l'altération et au transport, comme le quartz ou le zircon. Toutes les roches constituées de ces minéraux subissent une fragmentation physique mais sont rebelles à l'altération chimique.

D'autres roches contiennent des minéraux altérables provenant d'une fragmentation antérieure de roches. On peut n'en trouver qu'une seule catégorie comme des feldspaths dans les arkoses ou les micas dans les psammites. Mais dans les flysch, les grauwackes, les poudingues ou les tillites, la variété des fragments et des minéraux favorise très largement l'altération.

D'autres roches enfin, comme les calcaires contiennent une quantité importante de carbonates de calcium. Bien que l'on connaisse de nombreux stades de dissolution du calcaire, c'est seulement après son élimination qu'une véritable pédogenèse, à partir des résidus, peut commencer.

Les produits siliceux de précipitation sont particulièrement résistants. Les chailles, les silex accompagnent toujours les résidus de dissolution, et l'on parle, associés au sénonien du bassin parisien, d'argiles à silex.

5. LES PEDOLITES.

Les pédolites⁽¹⁾ correspondent à un mélange de constituants de roches et de sols. Ils ont subi un transport plus ou moins long par les eaux, par les glaces ou par le vent. Ils n'ont pas subi de diagenèse (ni compactation, ni cimentation, ni recristallisation, ni métasomatose), alors que les sédimentolites en ont été affectés. Les pédolites ont perdu la structure originelle des roches mais conservé les minéraux primaires et secondaires.

Parmi les pédolites on peut citer :

- les *Alluvions fluviatiles* qui comprennent les minéraux primaires des roches du bassin auquel appartient la rivière (comme, par exemple, du quartz, des feldspaths, des micas) et les constituants provenant des sols dérivés de ces roches (comme, par exemple, de la kaolinite et des hydroxydes de fer).

- les *Argiles à blocs* ou *Glacial drift* ou "Till", sont des mélanges hétérogènes de granulométrie très variable depuis les roches jusqu'aux argiles, laissés sur place par suite du retrait des glaces.

- le *Loess* est un mélange, où dominent les limons, de minéraux primaires des roches et de minéraux argileux, qui résulte de la déflation éolienne sur les tills précédents et redéposés souvent sur plusieurs mètres d'épaisseur.

Les pédolites sont les matériaux originels de très nombreux sols, et parmi les plus fertiles en raison de leur richesse en minéraux altérables. Dans les zones de moyenne et haute latitudes, les tills et loess sont particulièrement importants. Dans la zone intertropicale, ils manquent totalement, mais les alluvions des grands fleuves sont des matériaux originels très intéressants.

(1). GERASIMOV, 1971.

6. CONCLUSIONS.

L'ensemble des roches constitue le point de départ des sols. Les deux premiers (vulcanites et plutonites) contiennent uniquement des minéraux rarement synthétisés dans les sols (sauf le quartz). Le premier ensemble est basique, d'altérabilité relativement facile, tandis que le second est acide, couvre des superficies considérables et s'altère beaucoup moins vite.

Dans le troisième on trouve certains minéraux spécifiques, d'autres que l'on rencontre dans les deux premiers ensembles. On observe déjà quelques constituants (minéraux argileux par exemple) qui sont habituellement synthétisés dans les sols.

Dans les sédimentolites, les minéraux des trois premiers ensembles subsistent encore, parfois en abondance comme le quartz dans les grès, ou bien disparaissent en majorité. Par contre, les minéraux habituels des sols comme les minéraux argileux, les oxydes et hydroxydes et les sels deviennent souvent prépondérants. Soudés les uns aux autres, ils constituent des assises très épaisses.

Enfin, en surface, les pédolites renferment des minéraux, des roches et des sols, et ne sont pas consolidés.

Alors que les premiers ensembles nécessitent des transformations profondes pour aboutir aux sols, déjà dans les sédimentolites la dissolution, la désagrégation suffisent pour préparer la voie à la pédogenèse. Avec les pédolites, cette préparation est déjà très avancée et il s'agit d'un véritable matériau originel, que les processus de formation du sol vont modifier très rapidement pour les transformer en sols.

	1	2	3	4
SiO ₂	70	63	52	50
Al ₂ O ₃	12	18	18	16
Fe ₂ O ₃				5,4
FeO	6	6	7	6,8
MgO	0	2,5	5,5	6,3
CaO	0	6	6	9,1
Na ₂ O	5,5	3	4	3,2
K ₂ O	4,5	1	1,5	1,5
TiO ₂				1,4

1. Rhyolite alcaline
2. Dacite
3. Andésite
4. Basalte

TABLEAU 4-A : Variation de la composition (moyenne) de quelques roches volcaniques.

5. INDEX

A

Aa	4.8
Accepteur	1.16
Adulaire	2.17
Aegyrite	2.8 2.9
Akaganéite	3.10
Albâtre	3.12
Albite	2.17
Allophanes	2.21
Alluvions	4.33
Almandin	2.6
Alumogel	3.11
Alunite	3.14
Amazonite	2.17
Amorphes (produits)	3.11
Amphiboles	2.9
Analcime	2.19
Anatase	3.4
Anatexite	4.23
Andalousite	2.5 4.22
Andésine	2.17
Andésite	4.10
Andradite	2.6
Anhydrite	3.13
Ankaramite	4.12
Ankaratrite	4.3
Anorthite	2.17
Anorthose	2.17
Anorthosite	4.17
Anthophyllite	2.10
Antigorite	4.18
Apatites	3.17
Aphanitique (struct.)	4.8
Aplitique (struct.)	4.16
Aragonite	3.14 3.15
Arénite	4.26
Arfvedsonite	2.10
Argiles à blocs	4.33
Argilite	4.26 4.27
Arkose	4.26
Atome	1.2
Atome-gramme	1.7

Attapulgitite	2.11
Augite	2.8 2.9
Automorphe	3.2

B

Baddeleyite	3.6
Barkévicite	2.10
Basalte	4.11
Basalte alcalin	4.11
Basalte tholéiitique	4.11
Basanite	4.11
Batholite	4.15
Bayérite	3.9
Berlinite	3.17
Béryl	2.7
Bioxydes de manganèse	3.5
Bioxydes de silicium	3.3
Bioxyde de zirconium	3.6
Biotite	2.13
Birnessite	3.6
Bischofite	3.11
Bloc	4.6
Bloedite	3.14
Boehmite	3.10
Bombe	4.6
Brèche	4.6 4.25
Brèche ignée	4.7
Bronzite	2.8
Brookite	3.4
Erucite	3.8
Brushite	3.18
Busérite	3.6
Bytownite	2.17

C

Calcaire	4.30 4.31
Calcarénite	4.30
Calcédoine	3.3

Calcilutite	4.30		
Calcirudite	4.30		
Calcite	3.14		
Carbonates	3.14		
Carbonate de magnésium	2.3		
Carnallite	3.11		
Cataclase	4.20		
Cendres	4.6		
Chabazite	2.19		
Chaille	4.29		
Charnockite	4.16		
Cheire	4.8		
Chelate	1.18		
Chert	4.29		
Chiastolite	4.20		
Chlorites	2.14		
Chromite	3.8		
Chrysotile	4.18		
Claurchite	3.18		
Cinérite	4.6		
Classification des			
Eléments	1.8		
Cliachite	3.11		
Clinoptilolite	2.19		
Clinopyroxènes	2.8		
Clivage	4.21		
Coccolites	4.30		
Colonnades	4.8		
Complexe	1.18		
Complexe de coordination	1.17		
Cordiérite	2.7		
Corindon	3.6		
Coronadite	3.5		
Coulée boueuse	4.7		
Coussin	4.8		
Craie	4.30		
Crandallites	3.18		
Crichtonite	3.7		
Cristobalite	3.3		
Cryolite	1.18		
Cryptomélane	3.5		
Cube	1.21		
Cummingtonite	2.10		
		D	
		Dacite	4.9
		D'ansite	3.14
		Deutérium	1.6
		Dévittrification	4.9
		Diablastique (struct.)	4.21
		Diagenèse	4.25
		Diaspore	3.9
		Diatomite	4.29
		Diopside	2.8
		Diorite	4.17
		Diorite quartzique	4.17
		Disthène	2.4
		Dolérite	4.10
		Doléritique (struct.)	4.9
		Dolomie	4.30
		Dolomite	3.15 4.30
		Domite	4.10
		Donneur	1.16
		Dunite	4.18
		E	
		Ectinite	4.22
		Edifice complexe	1.22
		Electron	1.2
		Electronégativité	1.11
		Embréchite	4.33
		Enstatite	2.8
		Epidotes	2.7
		Erionite	2.19
		Eruption	4.4
		Eruption fissurale	4.5
		Eruption hawaiienne	4.5
		Eruption stromboliennne	4.5
		Eruption vulcanienne	4.5
		Eruption péléenne	4.6
		Eruption sous-marine	4.6
		Essexite	4.17
		Etindite	4.13
		Evaporites	3.13 4.31

F		H	
Fayalite	2.2	Halite	3.11
Feitknechtite	3.10	Halloysites	2.15
Feldspaths	2.17 4.16	Halogénures	3.11
Ferrihydrite	3.10	Harzburgite	4.18
Ferrosilite	2.8	Hausmannite	3.8
Flysch	4.27	Hédenbergite	2.8
Foraminifères	4.31	Hématite	3.6
Forstérite	2.2	Hemi-hydrate	3.13
Francolite	3.17	Hexahydrate	3.13
		Hollandite	3.5
		Hornblendes	2.10
		Hornblendites	4.18
		Hyaline (struct.)	4.9
		Hyaloporphyrrique (struct.)	4.8
		Hydrargillite (cf. Gibbsite)	3.8
		Hydrogène	1.6 1.11
		Hydromagnésite	3.15
		Hydroxyapatite	3.18
		Hypersthène	2.8
		I	
		Iddingsite	2.2
		Ignimbrite	4.7
		Ijolite	4.17
		Illite	2.14
		Ilménite	3.7
		Imogolite	2.21
		Indice de coordination	1.18
		Ion	1.11
		Isotopes	1.6
		Itabirite	4.29
		Itacolumite	4.27
		J	
		Jadéite	2.9
		Jarosites	3.14
		Jaspes	4.29
G			
Gabbro	4.17		
Gaize	4.29		
Gaylussite	3.16		
Gaz inertes	1.9 2.10		
Gédrite	2.10		
Géhlenite	2.7		
Gibbsite	3.8		
Giobertite	3.15		
Glacial drift	4.33		
Glauberite	3.13		
Glauconite	2.12		
Glaucophane	2.10		
Gneiss	4.23		
Gneiss à 2 micas	4.23		
Goethite	3.9		
Granites	4.16		
Granoblastique (struct.)	4.20		
Granulite	4.23		
Grauwacke	4.27		
Grenats	2.6		
Grenue (struct.)	4.15		
Grès	4.28		
Grès Feldspathique	4.26		
Grit	4.26		
Grossulaire	2.6		
Groutite	3 10		
Gypse	2.12		

K		Magnésite (ou Giobertite)	3.15
		Magnétite	3.8
Kainite	3.11 3.13	Manganite	3.10
Kandite	2.16	Marbre	4.22 4.30
Kaolinite	2.16	Marcassite	3.12
Kiesérite	3.13	Marnes	4.31
Kimberlite	4.18	Masse atomique	1.6
Kyanite	2.5	Masse moléculaire	1.7
		Meigen (réaction de)	3.15
		Mélilite	2.7
L		Mésostase	4.8
		Métal	1.8
Labrador	2.17	Métalloïde	1.8
Labradorite	4.12	Métamorphites	4.2 4.20
Laccolithe	1.15	Métavolcanique	4.22
Lahar	4.7	Meulière	4.30
Langbeinite	3.13	Micas	2.11
Lapilli	4.6	Micaschiste	4.22
Lauze	4.8	Microlite	4.8
Lavique (roche)	4.7	Microlitique (struct.)	4.8
Lawsonite	2.7	Migmatites	4.23
Lemberg (Réaction de)	3.15	Migmatites hétérogènes	4.23
Lépidoblastique (struct.)	4.20	Migmatites homogènes	4.23
Lépidocite	3.10	Millisite	3.18
Leptynite	4.23	Minéraux argileux	2.13
Leucite	2.19	Minyulite	3.18
Lherzolite	4.18	Mirabilite	3.13
Liaison atomique	1.14	Molasse	4.27
Liaison covalente	1.15	Mole	1.7
Liaison covalente dative	1.15	Molécule gramme	1.7
Liaison hydrogène	1.13	Moment magnétique	1.4 -
Liaison ionique	1.12	Monétite	3.18
Liaison métallique	1.16	Montagne Pelée	4.6
Liaison de Van der Waals	1.14	Monzonite	4.17
Limburgite	4.3	Monzonitique (struct.)	4.16
Limonite	3.10	Mordénite	2.19
Lithophiorite	3.5	Muscovite	2.12
Loess	4.33	Mylonite	2.12
Loewite	3.14		
Lublinite	3.14	N	
Lutites	4.25 4.27	Natron	3.16
		Nématoblastique (struct.)	4.20
M		Néphéline	2.18
Macigno	4.27	Nombre d'Avogadro	1.6
Maghémite	3.6	Nombre quantique principal	1.3
Magma	4.4	Nombre quantique de spin	1.4
		Norstrandite	3.9

Noyau	1.5	Pillow-Lava	4.6
Nucléon	1.5	Plagioclases	2.17
Nuée ardente	4.6	Plutonites	4.2 4.15
Nsutite	3.5	Poeciloblastique (struct.)	4.21
		Porcellanite	4.30
		Porphyroïde (struct.)	4.8 4.16
0		Poudingue	4.25 4.26
		Pouzzolane	4.7
Obsidienne	4.9	Prisme hexagonal	1.21
Océanite	4.12	Protium	1.6
Octaèdre	1.20	Psammite	4.27
Oligoclase	2.17	Pseudo-chlorite	2.15
Olivine	2.2	Pseudo-rutile	3.7
Oolite	4.30	Pyrite	3.12
Opale	3.3 3.4	Pyroclastites	4.6
Ophiolites	4.18	Pyrolusite	3.5
Orbiculaire (struct.)	4.16	Pyrope	2.6
Orthocalcium phosphate	3.18	Pyrophyllite	2.14
Orthopyroxènes	2.8	Pyroxène	2.7
Orthose	2.17	Pyroxénolites	4.18
Ouralitisation	2.8 4.10		
		Q	
P		Quantum azimuthal	1.3
Pahoehoe	4.8	Quartz	3.2 4.16
Palygorskite	2.11	Quartzite	4.21 4.28
Pédolite	4.3 4.25 4.33	Quartzophyllade	4.21
Pegmatitique (struct.)	4.16		
Pélite	4.23	R	
Péridot	2.2		
Péridotite	2.3 4.17	Radiolarites	4.28
Pérowskite	3.7	Ramsdellite	3.5
Perthitique	2.17	Remplacement	1.23
Phénocristaux	4.8	Rhodocrocite	3.16
Philipsite	2.19	Rhyolite	4.9
Phlogopite	2.13	Riebeckite	2.10
Phonolite	4.12	Roche lavique	4.7
Phosphates	3.16 4.31	Roche pyroclastique	4.6
Phtanite	4.29	Rouille verte	3.10
Phyllade	4.21	Rudites	4.25
Picrite	4.13	Rutile	3.4
Pierre Ponce	4.7		
Pigeonite	2.8		

S		T	
Sanidine	2.17 4.10	Tachylite	4.9
Saussuritisation	2.18 4.10	Taconite	4.29
Schistes	4.21	Talc	2.3 2.14
Schistes ardoisiers	4.21	Talcschiste	4.22
Schistes bleus	4.22	Taranakite	3.19
Schistes chloriteux	4.22	Tectosilicate	2.16
Schistes cristallins	4.22	Téphra	4.6
Schistes sériciteux	4.22	Téphrite	4.13
Schistes tachetés	4.22	Tétraèdre	1.20
Sédiments	4.25	Thénardite	3.13
Sédimentolites	4.2 4.25	Théralite	4.17
Sel	3.11	Thermonatrite	3.16
Sélenite	3.12	Till	4.33
Sépiolite	2.11	Tillite	4.26
Séricite	2.15 2.18	Titane	3.4
Serpentinisation	2.3 4.18	Titanite	2.3
Serpentinite	2.3 2.14 2.15	Topaze	2.4 2.5
Sesquioxides	3.6	Torodokite	3.6
Shale	4.27	Tourmaline	2.7
Sidérose	3.16	Trachyte	4.10
Silcrète	4.30	Trapp	4.5
Silicates de métamorphisme	2.4	Trémolite	2.10
Silex	4.29	Triangle équilatéral	1.20
Silhydrite	3.4	Tridymite	3.3
Silice	3.2	Tritium	1.6
Siliceuses (roches)	4.28	Tuf	4.6
Sillimannite	2.5	Tun	4.31
Siltite	4.26 4.27		
Smectites	2.15	U	
Spessartite	2.6	Ugandite	2.19
Sphène	2.3	Uvarovite	2.6
Spinelles	3.7		
Spongolite	4.29	V	
Staurotide	2.4	Van t'Hoffite	3.14
Stratoïde (coulée)	4.5	Variscite	3.7
Strengite	3.17	Vermiculite	2.15
Stilpnosidérite	3.10	Verre	2.20
Stuvite	3.18	Vivianite	3.19
Substitution	1.23	Vulcanites	4.2 4.4
Sulfates	3.12 3.14		
Sulfures	3.12		
Syénite	4.17		
Syénite néphélinique	4.17		
Sylvinite	3.11		

	W	
Wavellite		3.18
Whitlockite		3.17
Wildflysch		4.31
Wollastonite		2.8 2.9

	X	
Xénomorphe		3.2

	Z	
Zéolites		2.19
Zircon		2.4
Zoizite		2.7

PREMIERE PARTIE

BIBLIOGRAPHIE

QUELQUES OUVRAGES GENERAUX

- (Fr) AUBOUIN (J.), BROUSSE (R.), LEHMANN (J.P.), 1968 - Précis de Géologie, t.1, Pétrologie, 712 p.
- (En) BARTH (T.F.W.), 1969 - Felspars. Wiley Intersc. Publ. New York, 261 p.
- (Fr) BERTRAND (L.), ROUBAULT (M.), 1936 - L'emploi du microscope polarisant. Lamarre, Paris, 170 p.
- (Fr) CAILLEME (S.), HENIN (S.), 1963 - Minéralogie des Argiles. Masson, Paris, 343 p.
- (Fr) CAILLEUX (A.), 1976 - Géologie générale, Terre, Lune, Planètes. Masson, Paris, 346 p.
- (En) CARROLL (D.), 1970 - Rock weathering. Plenum Press, New York, 203 p.
- (En) DEER (W.A.), HOWIE (R.A.), ZUSSMAN (J.), 1963 - Rock forming minerals. Longmans, London. Plusieurs volumes.
- (Fr) DUCHAUFOUR (Ph.), SOUCHIER (B.) (Edit.), 1979 - Pédologie t.2. Constituants et propriétés du sol. Masson, Paris, 459 p.
- (En) EITEL (W.), 1964 - Silicate science. Academic Press. New York. Plusieurs volumes.
- (Fr) EVANS (R.C.) - Chimie et structure cristalline. Dunod, Paris, 330 p.
- (Fr) FICHESSER (R.), 1977 - Données des principales espèces minérales. Ed. Société Industrie Minérale, 682 p.
- (En) FRANCIS (P.), 1976 - Volcanoes. Pelican books, G.E., 368 p.
- (En) FRONDEL (C.), 1962 - Dana's system of mineralogy. Silica minerals. Wiley and Sons, New York, 332 p.

- (Fr) GALLAIS (F.), 1963 - Chimie minérale, théorique et expérimentale. Les bases théoriques de la chimie. Masson, Paris, 401 p.
- (En) GREENLAND (D.J.), HAYES (M.B.H.) Edit., 1978 - The chemistry of soil constituents. J. Wiley and Sons, 469 p.
- (Fr) JULLIEN (J.), 1965 - Introduction à la chimie. Gauthier Villars, Paris, 332 p.
- (Fr) JUNG (J.), 1963 - Précis de pétrographie. Masson, Paris, 319 p.
- (Fr) KETELAAR (J.A.), 1960 - Liaisons et propriétés chimiques. Dunod, Paris, 372 p.
- (En) KRAUSKOPF (K.B.), 1966 - Introduction to geochemistry. Mc Graw Hill, New York, 721 p.
- (Fr) LIMEYRE (J.), 1975 - Roches et minéraux. 1. Les matériaux, 2. Les Formations. Doin, Paris, 344 p.
- (Fr) LAFFITTE (M.), 1967 - Cours de chimie minérale. Gauthier Villars, Dunod, Paris, 318 p.
- (Fr) LAPADU-HARGUES (P.), 1954 - Précis de minéralogie. Masson, Paris, 311 p.
- (En) LOUGHNAN (F.C.), 1969 - Chemical weathering of the silicate minerals. Elsevier, New York, 154 p.
- (En) MASON (B.), 1966 - Principles of geochemistry. J. Wiley and Sons, New York, 329 p.
- (Fr) MICHEL (A.), BENARD (J.), 1964 - Chimie minérale. Masson, Paris, 730 p.
- (Fr) MILLOT (G.), 1964 - Géologie des argiles. Masson, Paris, 498 p.
- (Fr) MUXART (T.), BIROT (P.), 1977 - L'altération météorique des roches. Dept Géographie Université de Paris Sorbonne, 279 p.
- (En) OLLIER (C.D.), 1969 - Weathering. Oliver and Boyd, Edimburgh 304 p.

- (Fr) PANNETIER (G.), 1962 - Chimie générale. Atomistique et Liaisons chimiques. Masson, Paris, 509 p.
- (Fr) PARFENOFF (A.), POMEROL (C.), TOURENQ (J.) - Les minéraux en grains. Masson, Paris, 578 p. et tableaux.
- (Fr) PASCAL (P.), 1949 - Chimie minérale (t.1 Atomistique, Structures). Masson, Paris, 477 p.
- (En) PAULING (L.), 1960 - The nature of the chemical bond. Cornell University Press, 644 p.
- (Fr) PAULING (L.), 1966 - Chimie générale. Dunod, Paris, 728 p.
- (En) RANKAMA (K.), SAHAMA (T.G.), 1950 - Geochemistry. Univ. Chicago Press, 912 p.
- (Fr) SCHOELLER (H.), 1962 - Les eaux souterraines. Masson, Paris, 642 p.
- (En) WELLS (A.F.), 1962 - Structural inorganic chemistry. Clarendon Press, Oxford, 1055 p.

OFFICE DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE ET TECHNIQUE
OUTRE-MER

SERVICES SCIENTIFIQUES CENTRAUX

P E D O C H I M I E

DEUXIEME PARTIE

LES METHODES D'ETUDE ET D'IDENTIFICATION DES
CONSTITUANTS MINERAUX DES SOLS

PAR

P. SEGALEN

ET

J.C. BRION

1981

DEUXIEME PARTIE

LES METHODES D'ETUDE ET D'IDENTIFICATION DES CONSTITUANTS MINERAUX DES SOLS

INTRODUCTION.

5. PRINCIPES GENERAUX DES METHODES D'ANALYSE QUANTITATIVE.

6. LES METHODES D'ETUDE GLOBALE DES SOLS.

7. LES METHODES D'IDENTIFICATION DES CONSTITUANTS.

8. IDENTIFICATION ET ESTIMATION DES CONSTITUANTS DES SOLS.
ETUDE DE QUELQUES PROBLEMES.

INDEX ET BIBLIOGRAPHIE.

INTRODUCTION.

La seconde partie est consacrée essentiellement à l'analyse. Son but est l'identification et si possible l'estimation des constituants des roches et des sols présents dans les échantillons.

- Seuls sont développés ici les principes méthodologiques et ceux concernant le fonctionnement des appareils utilisés qui permettent d'aboutir aux résultats recherchés.

Les méthodes instrumentales ont souvent remplacé et complété les techniques manuelles apportant des renseignements plus précis et quelquefois des données nouvelles ; mais elles nécessitent des opérateurs qualifiés et le matériel exige un entretien parfois délicat et coûteux.

- Les méthodes d'étude dites globales concernent le sol dans sa totalité sans qu'il soit procédé à des extractions ou à des fractionnements. Les renseignements ainsi obtenus peuvent parfois permettre de reconnaître certains constituants, mais, ils sont le plus souvent insuffisants.

- Les méthodes d'identification des constituants minéraux ne peuvent intervenir que lorsque ceux-ci auront été extraits du sol par des techniques de séparation appropriées. On a recours alors à un appareillage très performant, mais coûteux (microscope électronique, diffractomètre de rayons X).

- L'étude de quelques problèmes concerne l'analyse centésimale et ce qu'on peut en attendre, la détermination des oxydes et hydroxydes libres, les matériaux amorphes, les complexes, les sels, les ions échangeables.

A cette revue est jointe une liste des principaux auteurs qui ont traité des problèmes d'analyse des sols ainsi qu'une bibliographie des sujets traités.

BIBLIOGRAPHIE.

Pour compléter et développer les sujets abordés dans cette partie, on se référera utilement aux ouvrages et articles de :
BLACK, BRUCKERT et al, CHARLOT, DABIN et al, DEB, DUCHAUFOUR et al,
FRIPIAT, GESSNER, HENIN et al, JACKSON, LACROIX, PINTA, PRUVOT, PURI,
RICHARDS, SANDELL, SCHWERTMANN, WALKLEY.

CHAPITRE 5

PRINCIPES GENERAUX DES METHODES D'ANALYSE QUANTITATIVE

INTRODUCTION.

1. LES METHODES CLASSIQUES.

1.1. LA GRAVIMETRIE.

1.2. LA VOLUMETRIE.

Les transferts de protons ; les transferts d'électrons ;
les réactions de complexation.

2. LES METHODES INSTRUMENTALES.

2.1 METHODES OPTIQUES.

Spectrophotométrie d'émission d'arc et d'étincelle ;
spectrophotométrie d'émission de flamme ; spectrographie
MECA ; spectrophotométrie d'absorption moléculaire, turbidi-
métrie, néphélométrie, analyse en flux continu ; spectro-
graphie d'absorption atomique ; fluorimétrie.

2.2. METHODES ELECTROCHIMIQUES ET ELECTRIQUES.

Potentiométrie ; coulométrie ; conductimétrie.

3. CONCLUSION.

INTRODUCTION

Les méthodes d'analyse quantitative peuvent être classées, en fonction des techniques utilisées, en deux catégories :

1. *Les méthodes dites classiques*, comme la *gravimétrie*, la *volumétrie*. Elles n'exigent qu'un matériel réduit et peu onéreux :

- balances à 10^{-4} g, verrerie usuelle.

La balance est l'instrument de mesure de la gravimétrie, l'oeil étant le détecteur dans le cas de la volumétrie.

2. *Les méthodes instrumentales*, dont l'appareillage peut être simple ou très sophistiqué et qui peuvent être subdivisées en :

. *Méthodes optiques.*

telles sont : la *spectrophotométrie d'émission d'arc ou d'étincelle*

la *spectrophotométrie d'émission de flamme*

la *spectrographie MECA*

la *spectrophotométrie d'absorption moléculaire*
(absorptiométrie ou colorimétrie, turbidimétrie, néphélométrie)

la *spectrophotométrie d'absorption atomique*

la *fluorimétrie*

et en *Méthodes électrochimiques et d'électroanalyses.*

telles sont : la *potentiométrie*

la *coulométrie*

la *conductimétrie*

On citera aussi les *méthodes radiochimiques*.

Certaines de ces méthodes sont chimiques ou physico-chimiques car elles mettent en jeu, pendant la mesure, des réactions chimiques ou physico-chimiques.

D'autres sont purement physiques et permettent souvent une mesure directe : fluorescence, spectrographie d'émission, d'arc ou d'étincelle.

Précision, sensibilité limite, sélectivité sont des caractères importants à connaître avant l'utilisation d'une méthode.

1. LES METHODES CLASSIQUES (FIG. 5.1).

1.1. LA GRAVIMETRIE.

C'est la plus ancienne des méthodes d'analyse. Elle est basée sur la formation de composés très peu solubles (à très faible produit de solubilité) avec l'élément considéré qu'il est possible de séparer (filtration, centrifugation), de purifier par lavage, de sécher, quelquefois de calciner. La pesée permet la mesure de la quantité de précipité formé, précipité de composition bien définie. Les balances à fléau ont laissé place aux balances automatiques (la boîte de poids a disparu, remplacée par des boutons), remplacées elles-mêmes par des balances électroniques (tare automatique, plus de boutons à manipuler). Sur ces balances, il est possible de peser 500 mg avec une précision de 10^{-1} mg. soit 0,02% d'incertitude.

NB.- La balance est l'instrument de base du chimiste et nécessaire à la préparation de solutions titrées utilisées dans la plupart des techniques. La balance sert aussi à évaluer exactement la quantité d'échantillon nécessaire à l'analyse.

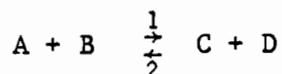
Exemple de dosages gravimétriques :

Les *sulfates* sous forme de $BaSO_4$; la *silice* frittée, les *sesquioxides* de fer, d'aluminium, l'oxyde de titane, le *calcium* sous forme d'oxalate de calcium ; le *phosphore* ou le *magnésium* sous forme de phosphate amoniac-magnésien peuvent être, par suite de leur insolubilité, isolés puis lavés, séchés, quelquefois calcinés (phase de séparation et de purification) et enfin pesés (phase analytique).

Les méthodes gravimétriques sont très précises mais longues et délicates. Elles sont de moins en moins utilisées, sauf pour la silice et les sulfates, dans les laboratoires de chimie des sols.

1.2. LA VOLUMETRIE. (FIG. 5.1.)

Cette méthode est basée sur l'utilisation de solutions titrées contenant l'ion A que l'on ajoute (à l'aide d'une burette) à la solution contenant l'ion B à doser de telle sorte que l'on ait :



Le *point équivalent* recherché correspond, en proportions stœchiométriques, à l'équivalence en quantités des ions A et B.

L'analyse volumétrique nécessite :

- l'utilisation de réactions chimiques reproductibles et totales (dans le sens 1).

- l'emploi de solutions titrées de normalité bien définie et des mesures de volume très précises.

- la détermination précise de la fin de la réaction : point équivalent.

Le matériel utilisé peut être simple : balance à 10^{-4} g, fioles jaugées, pipettes, burettes de précision, récipients divers, agitateurs électromagnétiques.

Le repérage du point équivalent se fait à l'aide de virage d'indicateurs colorés appropriés.

Mais il est aussi possible de tracer une courbe instrumentale où l'appareil (conductimètre, absorptiomètre, potentiomètre) sert de détecteur. Il suffit alors d'adjoindre un enregistreur couplé à une burette à piston ainsi qu'au système de détection.

Quel que soit le mode de repérage du point équivalent, trois sortes de réactions interviennent au niveau de l'analyse volumétrique :

- 1). Réactions de transfert de protons (acide/base)
- 2). Réactions d'oxydo-réduction
- 3). Réactions de complexation.

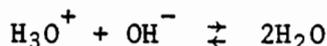
1.2.1. LES REACTIONS DE TRANSFERT DE PROTONS (ACIDE/BASE).

Une solution normale d'acide est susceptible de libérer un équivalent de H^+ par litre de solution.

Une solution normale de base est susceptible de libérer un équivalent de OH^- par litre de solution (ou d'accepter un équivalent de H^+ par litre de solution).

Un titrage acidimétrique consiste à doser une solution d'acide par une solution de base de titre connu ; un titrage alcalimétrique a pour objet le dosage d'une base par un acide. Un équivalent de l'un réagit quantitativement avec un équivalent de l'autre.

Dans les 2 cas on aura :



Il est possible d'utiliser comme détecteur de point équivalent un pHmètre (voir potentiométrie), mais aussi des indicateurs colorés appropriés dont le virage à pH défini permet la détermination de ce point équivalent, lu sur la burette qui contient le titrant de concentration connue.

Les indicateurs courants sont :

- l'*hélianthine* (rose en milieu acide, jaune en milieu basique)
- la *phtaléine du phénol* (incolore en milieu acide, rose en milieu basique).

Exemples d'applications :

- Titration de l'*acide sulfurique* par le carbonate de sodium (séché et pesé).
- Dans le dosage de l'azote, l'*ammoniac* recueilli dans l'acide borique, après distillation, est titré par de l'acide sulfurique.
- Titration en retour par de l'hydroxyde de sodium de l'*acide sulfurique* en partie neutralisée par l'*ammoniac*, après distillation (dosage de l'azote).

- Mesure du *pouvoir tampon* du sol, c'est-à-dire la quantité de base, $\text{Ba}(\text{OH})_2$ ou $\text{Ca}(\text{OH})_2$, nécessaire pour amener le sol au voisinage de la neutralité (besoin en chaux).

- Titration des *diverses formes d'acidité* : carboxylique, alcoolique, phénolique des acides humiques par de l'hydroxyde de sodium N/100.

- Titration des H^+ déplacés du complexe absorbant et des Al^{3+} déplacés et hydrolysés.

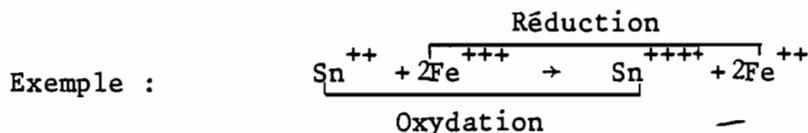


- Titration des *carbonates* CO_3^{--} par HCl N/10
(indicateur phénolphtaléine)

- Titration des *bicarbonates* HCO_3^- par HCl N/10
(indicateur hélianthine)

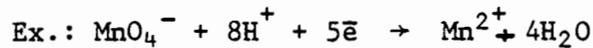
1.2.2. LES REACTIONS PAR TRANSFERT D'ELECTRONS (OXYDO-REDUCTION) (Cf. Chapitre 9)

Les électrons, en solution, ne peuvent exister à l'état libre, aussi, lorsqu'il y a capture d'électrons par un oxydant, ces électrons sont nécessairement fournis par un réducteur, il y a donc réduction et oxydation simultanées.

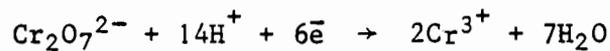


Nous avons donc affaire à 2 couples, l'un réducteur, l'autre oxydant, susceptibles de réagir l'un sur l'autre; chaque couple étant défini qualitativement par son potentiel (à $\text{pH}=0$), il est possible d'en prévoir l'évolution (compte tenu du pH et des concentrations). En effet, un système ne peut être oxydé que par un autre qui a un potentiel supérieur au sien (cf. Chapitre 9).

De nombreux titrages volumétriques sont effectués au moyen de solutions d'oxydants et de réducteurs. On définira la solution normale d'oxydant ou de réducteur comme une solution contenant un équivalent d'oxydant ou de réducteur par litre de solution. Un équivalent d'oxydant est la quantité d'oxydant qui peut capter une mole d'électron. Un équivalent de réducteur est la quantité de réducteur qui peut libérer une mole d'électron.



1 équivalent de K MnO_4 représente 1/5 de sa masse moléculaire, soit 31,606 g.



1 équivalent de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ représente 1/6 de sa masse moléculaire soit 49,04 g.

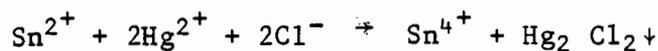
De même que pour les réactions acido-basiques, lorsque deux corps entrent en réaction, un équivalent de l'un réagit quantitativement avec un équivalent de l'autre, la détection du point de fin de réaction au point équivalent se faisant par l'intermédiaire d'un indicateur coloré ou encore au moyen d'une électrode indicatrice de potentiel (voir potentiométrie).

Exemples :

- Dosage de Fe^{2+} par Cr^{6+} .

Fe^{3+} peut être réduit en Fe^{2+} par Sn^{2+}

Sn^{2+} en excès est oxydé par Hg^{2+}



Fe^{2+} est alors titré volumétriquement par Cr^{6+} ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) en présence d'acide sulfurique (H^+ nécessaire), d'acide phosphorique ou de fluorure de sodium (complexant les ions Fe^{3+} formés) et d'un indicateur d'oxydo-réduction : la diphénylamine sulfonate de baryum.

- *Dosage du carbone.* Le carbone est oxydé en CO_2 par une quantité connue et en excès de Cr^{6+} ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) en présence d' H^+ (acide sulfurique), à chaud ou à froid. Il y a réduction d'une partie du Cr^{6+} .

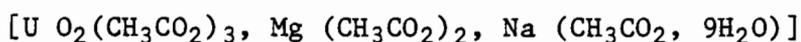


L'excès de Cr^{6+} est titré par Fe^{2+} sous forme de sel de Mohr (titrage en retour) en présence de diphénylamine (indicateur d'oxydo-réduction).



H_3PO_4 ou Na F est ajouté pour complexer Fe^{3+} au fur et à mesure de sa formation, abaissant ainsi le potentiel, et empêchant que la couleur due aux ions Fe^{3+} ne masque le virage.

- *Dosage de Na^+ .* Après précipitation de Na^+ sous forme d'acétate triple (acétate d'uranyle, de magnésium et de sodium):



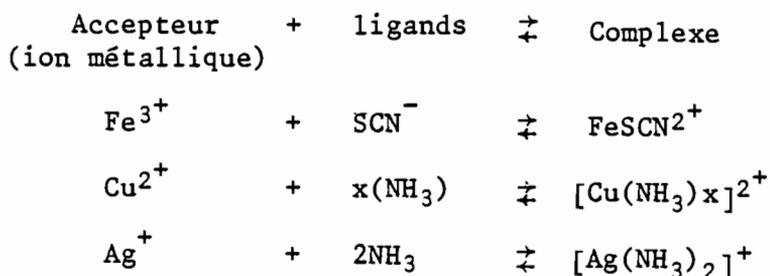
le précipité est redissous et U(VI) est titré par oxydo-réduction.

- *Dosage de Ca^{++} .* Après précipitation de Ca^{++} par un excès connu d'oxalate d'ammonium, on titre cet excès par une solution de MnO_4^- (K MnO_4).

- *Dosage de Mn^{2+} .* Bi_2O_5 oxyde Mn (II) en MnO_4^- . Après séparation de l'oxydant par filtration, on peut titrer MnO_4^- par Fe^{2+} .

1.2.3. REACTIONS DE COMPLEXATION.

Un complexe, en solution aqueuse, est une combinaison formée d'un ion métallique et de molécules neutres ou d'ions appelés *coordinats* ou *ligands* fournissant des doublets (cf. Chapitre 9).



Les ions complexés formés ne présentent plus les mêmes propriétés que les ions constitutifs, on les dit masqués ou dissimulés. Un complexe est d'autant plus stable que sa constante d'instabilité K est plus petite

$$K = \frac{[\text{Acc.}] [\text{Lig.}]}{[\text{Complexe}]}$$

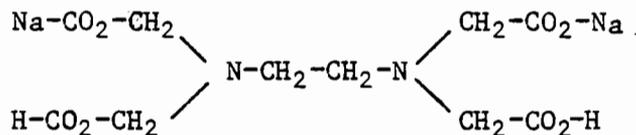
son inverse est appelé constante de stabilité ou de formation.

Les applications aux formations de complexes sont variées :

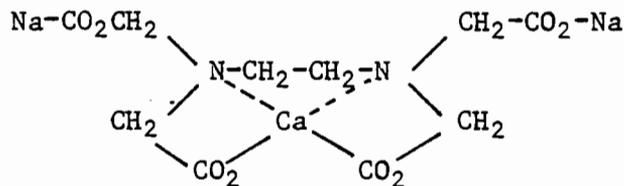
- redissolution de précipités
- dissimulation ou masquage d'ions gênants
- caractérisations d'ions métalliques (colorations caractéristiques)
- dosages absorptiométriques (formation de complexes colorés quantitativement)
- titrages volumétriques (indicateurs métallochromiques)

En volumétrie, on utilise le plus souvent l'EDTA ou complexon III (sel disodique de l'acide éthylène diamine tétraacétique) qui forme un complexe de coordination égal à quatre avec les ions calcium et magnésium en solution.

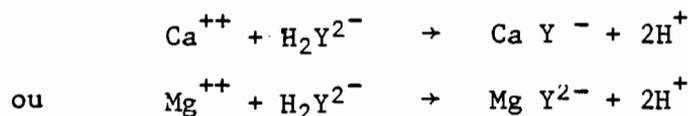
Ca^{++} ou Mg^{++} +



→



Que l'on peut écrire également :



L'indicateur (noir d'ériochrome, calcon, calcéine) a la propriété de former un complexe avec le métal, complexe coloré, mais moins stable que celui EDTA métal, d'où déplacement, virage en fin de titration et repérage du point équivalent.

Exemples d'application de la méthode complexométrique (EDTA).

- Mesure de la dureté de l'eau créée par Ca^{++} et Mg^{++} à pH 9,2-9,3, le noir d'ériochrome servant d'indicateur.

- Titration de Ca^{++} échangeable après précipitation de Mg^{++} par NaOH sous forme de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (pH \approx 12).

Ce titrage peut s'effectuer en présence de calcéine - le complexe calcéine Ca^{++} est vert fluorescent ; au point équivalent, la calcéine seule est rose pâle.

- Titration de Ca^{++} et Mg^{++} échangeables à pH 10,5 en présence de noir d'ériochrome.

- Dosage de K^+ . Après la précipitation de K^+ sous forme de tétraphénylborate de potassium, on redissout ce précipité dans l'acétone, on le reprécipite dans un excès d' Ag^+ et l'on dose en retour cet Ag^+ en excès par SCN^- (en présence d'alun de fer et d'ammonium comme indicateur, formation de FeSCN^{2+} au point équivalent).

- Dosage de SO_4^{--} . Après précipitation sous forme de BaSO_4 , le précipité est filtré puis redissous dans un excès connu d'EDTA. Cet excès est titré en retour par Mg^{2+} à pH 10 en présence de noir d'ériochrome.

- Dosage de Cl^- . Précipitation de Cl^- par une quantité connue mais en excès de Ag^+ , puis titration en retour de cet excès par SCN^- (Fe^{3+} sous forme d'alun servant d'indicateur du point équivalent).

2. LES MESURES INSTRUMENTALES.

2.1. METHODES OPTIQUES.

On désigne, sous ce terme, les mesures du rayonnement émis ou absorbés par la matière à analyser.

Les informations recueillies permettent, d'une part, l'identification des substances, et, d'autre part, leur dosage, ceci par méthodes comparatives.

La formation de spectre lumineux et les effets de l'interaction entre les radiations électromagnétiques et la matière relèvent de différents types de phénomènes, dont :

- a). l'*émission* de radiations caractéristiques d'une substance (transformation de l'énergie thermique en énergie radiante).
- b). l'*absorption* d'une partie des radiations par la substance.
- c). la *réémission* d'une partie des radiations absorbées (fluorescence et phosphorescence).
- d). la *diffusion* d'une partie des radiations.

Les longueurs d'ondes des radiations électromagnétiques sont, dans les domaines utilisés, de l'ordre de 10^{-4} à $10^2 \mu\text{m}$ environ et peuvent être classées ainsi :

		Longueur d'onde λ
<i>Infra-rouge</i>	IR	100 à $0,8 \mu\text{m}$
<i>Visible</i>		0,8 à $0,4 \mu\text{m}$
<i>Ultra-violet</i>	UV	400 à $100 \text{m}\mu\text{m}$
<i>Rayons</i>	X	10 à $0,7 \text{Å}$

On peut y ajouter les *micro-ondes* qui vont de 0,1 à 30 cm.

2.1.1. LA SPECTROPHOTOMETRIE D'EMISSION D'ARC ET D'ETINCELLE (Fig.5.2.).

Caractériser et doser les éléments constituant un échantillon par la position et l'intensité des raies de son spectre est une méthode rapide, utilisable pour tous les métaux et certains éléments métalloïdes (bore, silicium, phosphore) aux très faibles concentrations.

L'excitation est produite par l'*arc électrique* formé entre deux électrodes en graphite ou en métal (dont l'une porte une cavité permettant d'introduire l'échantillon) et où circule un courant électrique de 10 à 30 A., la chute de tension étant de 10 à 100 V. Cette méthode permet d'atteindre des températures de 5000°.

L'*étincelle* sous haute tension (10.000 à 15.000 V.) développe une énergie encore plus grande.

Les spectres obtenus sont ceux des atomes ionisés. Le rayonnement émis est analysé, détecté et enregistré. L'*émulsion photosensible* permet de repérer les raies et d'évaluer le noircissement de la plaque par microdensimètre.

Les *photomètres* avec intégrateurs, plus précis et plus rapides comprennent plusieurs cellules sur des longueurs d'ondes caractéristiques et permettent le dosage simultané de plusieurs éléments.

Dans les deux cas, on opère par *comparaison* et, ce sont par suite de la complexité des spectres, les raies ultimes (les plus intenses et les dernières à disparaître lorsque diminue la concentration), qui servent de base à la détection.

Application : 70 éléments de la classification peuvent être ainsi dosés avec une extrême sensibilité et une précision raisonnable si leur concentration est inférieure à 1%.

2.1.2. SPECTROPHOTOMETRIE PAR EMISSION DE FLAMME. (Fig.5.2).

Une solution, dispersée en fin brouillard, est injectée dans une flamme : air acétylène, air propane. Une partie des atomes des éléments de cette solution subissent une excitation thermique en absorbant l'énergie de la flamme : ceci se traduit par une *transition* ; les électrons, revenant à l'état fondamental, il y a émission de radiations de longueurs d'ondes spécifiques.

Les radiations émises passent à travers des filtres ou des monochromateurs qui isolent une radiation caractéristique de l'élément et définie par sa longueur d'onde. Un photomultiplicateur couplé à un enregistreur permet d'en déterminer l'intensité. Cette méthode étant comparative, aussi, est-il nécessaire de respecter les conditions du milieu pour les étalons et l'échantillon et de s'intéresser aux problèmes d'interférences.

Applications.

- Détermination du *sodium*, *potassium* échangeables (en milieu acétate d'ammonium).

- Détermination du *calcium* et *magnésium* échangeables (en milieu acétate d'ammonium). (Sous réserve d'utilisation de monochromateurs à fort pouvoir de résolution).

2.1.3. SPECTROGRAPHIE MECA (MOLECULAR EMISSION CAVITY ANALYSIS) (Fig. 5.3).

Cette technique utilise une flamme à diffusion d'hydrogène à *basse température* (hydrogène, azote) dans laquelle est introduite l'extrémité d'une barre métallique comportant une cavité, où l'on a déposé l'échantillon. L'émission obtenue est enregistrée après passage à travers un filtre sélectif et réception sur photomultiplicateur.

Cette méthode est applicable à un certain nombre d'éléments métalliques et non métalliques contenus dans toutes sortes d'échantillons à l'état solide, liquide ou gazeux dont certains ne peuvent être déterminés qu'avec difficultés par les techniques spectrophotométriques de flamme dépendantes de la nébulisation des éléments. C'est une méthode sensible reproductible et rapide qui ne nécessite que peu de

de substance à analyser : un milligramme ou un microlitre.

La flamme a un double rôle : chauffer la cavité afin d'évaporer l'échantillon et fournir les radicaux nécessaires à l'émission moléculaire. Un calibrage de l'émission est indispensable.

Application. Dosage de tous les composés du soufre, du phosphore, du sélénium, du bore, du silicium, des halogènes.

2.1.4. SPECTROPHOTOMETRIE D'ABSORPTION MOLECULAIRE (Fig.5.4.).

Chaque fois qu'un rayonnement polychromatique traverse un milieu liquide ou gazeux, il subit une diminution d'intensité en raison de nombreux processus :

- *réflexion, diffusion, absorption* ; la *transmission* étant celui par lequel une partie de la lumière traverse le milieu. A ces phénomènes correspondent certaines quantités mesurables appelées *réflectance, absorbance, transmittance*.

La méthode spectrométrique d'absorption moléculaire n'est utilisable que pour les substances qui présentent une interaction avec certaines fréquences caractéristiques d'un rayonnement.

Chaque particule, ion, atome ou molécule possède un certain nombre de niveaux énergétiques et ne peut absorber que les fréquences qui correspondent au passage d'un niveau à l'autre.

Le spectre d'absorption d'une substance est obtenu en mesurant l'intensité d'absorption en fonction de la longueur d'onde avec des appareils appelés spectrophotomètres.

Ces spectres peuvent servir à identifier une substance inconnue (*analyse qualitative*) mais, il est également possible d'évaluer l'intensité d'absorption à longueur d'onde fixée, en fonction du nombre de particules adsorbantes, c'est-à-dire leur concentration (*analyse quantitative*). Ces méthodes couvrent un vaste domaine qui va de l'infrarouge lointain jusqu'à l'ultra-violet.

Pour établir une relation quantitative, appelée *Loi de Beer*, on a :

- choisi un rayonnement monochromatique
- décelé que les centres d'absorption agissaient indépendamment les uns des autres dans un milieu uniforme (chimiquement stable) et en solution diluée, dans ce cas : $\log \frac{I_0}{I} = Klc$

I_0	intensité du faisceau incident
I	intensité du faisceau transmis
K	constante d'absorption
l	épaisseur de la cuve
c	concentration de la solution

On définira : $T = \frac{I}{I_0}$ en % (Transmittance)

$A = \log \frac{I_0}{I}$ (Absorbance)

d'où $A = \log \frac{100}{T} = 2 - \log T$

pour $T = 100\% \quad A = 0$

$T = 10\% \quad A = 1$

$T = 1\% \quad A = 2$

A varie linéairement en fonction des concentrations de l'élément absorbant dans un domaine restreint où il faut se placer pour effectuer les mesures.

La méthode consiste donc à faire entrer l'élément à doser dans une réaction aboutissant à un composé coloré stable et spécifique (on éliminera les éléments dits gênants ou leurs interférences par les moyens habituels : complexation, oxydation ou réduction, pH).

On mesure l'absorption de ce composé coloré formé, par l'intermédiaire d'un appareil susceptible d'évaluer l'intensité de la lumière transmise ou absorbée et l'on se reporte à une courbe d'éta-
lonnage.

La loi de Beer relie absorbance et concentration mais ne renseigne aucunement sur le domaine d'absorption ; il est nécessaire soit de consulter les manuels de référence, soit de tracer un spectre d'absorption, en principe dans le visible où la loi de Beer est la mieux respectée.

Instrumentation (fig. 5.5.)

Les appareils les plus simples appelés photomètres ou colorimètres, comprennent une source émettrice, un filtre dont la largeur de la bande passante est d'environ $0,1\mu\text{m}$, une cuve d'épaisseur l , un système détecteur : cellule photoélectrique ou photomultiplicateur. Des appareils plus perfectionnés comportent à la place du filtre, un système dispersif en verre ou en quartz : monochromateur à prisme ou à réseau et sont à double canaux; d'autres sont, en plus, à flux continu (*autoanalyseurs*). Ces derniers ont pris une place importante dans le domaine de l'instrumentation automatique (cf. analyse en flux continu).

Les titrages absorptiométriques permettent de suivre les variations de concentration de l'élément à doser en fonction du réactif titrant et de repérer ainsi le point équivalent ; à son voisinage, on observe en effet une brusque variation de l'absorbance.

Les titreur absorptiométriques sont équipés d'une burette à piston délivrant le réactif titrant, celui-ci couplé à un enregistreur permet d'obtenir directement la courbe de titration et sa dérivée. (Fig.5.8).

Exemple d'application. Titration du calcium et du calcium plus magnésium par l'EDTA (cations échangeables).

TURBIDIMETRIE ET NEPHELOMETRIE.

Ces méthodes, apparentées à la spectrophotométrie, sont utilisées pour le dosage, par comparaison, d'un précipité maintenu en suspension.

La *turbidimétrie* s'apparente plus spécialement à l'absorptiométrie puisqu'elle consiste à mesurer la transmittance ou l'absorbance, d'un rayon lumineux traversant une cuve où se maintient en suspension un précipité (à 420 m μ m si le précipité est blanc).

Par effet Tyndall, le phénomène de diffusion est important, dans ce cas, l'intensité de lumière diffusée dans une direction permet aussi, par comparaison, de remonter à la concentration ; c'est le principe de la *néphélométrie*.

Application. Dosage turbidimétrique des *sulfates* précipités sous la forme insoluble de sulfate de baryum en présence de produits tensioactifs.

L'ANALYSE EN FLUX CONTINU.

Développée vers les années 1950, l'analyse en flux continu, mise au point par Technicon, permet aux utilisateurs des cadences rapides de dosage, une grande souplesse de technique et une plus grande exactitude des résultats.

Une pompe proportionnante aspire échantillons et réactifs, segmentés par des bulles d'air dans les proportions exactes requises pour une analyse donnée. Les échantillons se succédant continuellement dans un système de tubes, sont mélangés aux réactifs dans des conditions constantes, il en résulte une réaction chimique et le développement d'une coloration.

Chaque élément de l'autoanalyseur réalise une fonction analytique particulière : prélèvement de l'échantillon, distribution et prélèvement des réactifs, mélange, purification, filtration, dialyse, chauffage pour accélérer la réaction, puis mesure, généralement par absorptiométrie (ou électrode spécifique ou tout autre système détecteur) et enregistrement.

Les bulles d'air qui divisent le flux de liquide en un grand nombre de segments régularisent le débit (écoulement laminaire) et

assurent une discontinuité au niveau des bobines de mélange (retournement).

Les enregistrements constituent la preuve écrite, visuelle du bon fonctionnement du système.

Certains appareils, qui ne sont que le couplage d'un certain nombre d'autoanalyseurs, peuvent effectuer jusqu'à 12 analyses simultanées sur un seul échantillon, à une cadence de 60 à 80 échantillons par heure.

Comme l'absorption atomique, l'émission, la colorimétrie, la spectrophotométrie, l'analyse en flux continu est une méthode comparative, mais qui signale infailliblement tout défaut de fonctionnement, toute dérive, une concentration trop faible de l'échantillon aussi bien qu'une contamination ou une dilution.

Au laboratoire, elle est utilisée pour un certain nombre de dosages colorimétriques dont certains seraient impossible à réaliser manuellement (le facteur temps est rigoureusement constant). Un certain nombre d'indications sur les dosages d'ions d'intérêt pédogologique sont données dans le tableau 5-A.

2.1.5. SPECTROGRAPHIE D'ABSORPTION ATOMIQUE (Fig.5.6).

Un gaz ou une vapeur excité ne peut émettre que des radiations qu'il est susceptible d'absorber dans les mêmes conditions (Règle de Kirchhoff).

En effet, soit une lampe à cathode creuse qui émet les raies de résonance de l'élément à doser, le faisceau passe dans une flamme (air acétylène) où est atomisé l'élément considéré.

Les atomes excités par le faisceau émettent à leur tour la radiation de résonance en revenant à l'état fondamental, mais l'émission de cette radiation se faisant dans toutes les directions, le photomultiplicateur, où arrivent les radiations, enregistrera une diminution de l'intensité du faisceau incident par absorption.

Cette absorption est proportionnelle à la densité des ions de l'élément considéré dans la flamme, donc à la concentration de l'élément dans la solution nébulisée. Un étalonnage est nécessaire ainsi que l'étude des interférences.

Applications. L'absorption atomique permet le dosage de la plupart des éléments à l'exception des gaz inertes, des halogènes, de C, H, O, N, S et P. C'est une méthode particulièrement intéressante pour le dosage de Ca^{++} , Mg^{++} ainsi que les éléments tels que *Cr, Co, Zn, Cu, Ni..*

2.1.6. LA FLUORIMETRIE (Fig.5.7).

Lors d'activation de molécules, les états électroniques excités peuvent être suffisamment stables pour que le retour à l'état normal se fasse après un certain délai, par émission d'un rayonnement appelé rayonnement de fluorescence de longueur d'onde supérieur à la radiation excitatrice.

L'émission de fluorescence varie linéairement avec la concentration.

C'est une méthode extrêmement sensible (mais moins précise que l'absorptiométrie).

Exemples d'application. Cette méthode est surtout utilisée dans le domaine organique et biochimique, mais aussi dans le domaine minéral (chélates du zinc et de l'aluminium).

2.2. METHODES ELECTROCHIMIQUES ET ELECTRIQUES.

Le tracé des courbes intensité-potentiel, la coulométrie, l'ampérométrie, la polarographie, l'électrogravimétrie et la potentiométrie sont les principales méthodes *électrochimiques*, basées sur l'électrolyse d'une substance et nécessitant un courant plus ou moins important (exception faite de la potentiométrie à intensité nulle) ; la conductimétrie est la seule méthode *électrique* étudiée au laboratoire.

Ces méthodes diffèrent par leur sensibilité et les catégories d'éléments ou de substances pour lesquelles elles sont applicables.

Nous ne nous intéresserons, en tant que méthodes de détection du point équivalent, qu'aux titrages potentiométriques, aux titrages coulométriques, méthodes non sélectives, nécessitant l'électrolyse complète d'une substance mais sensible à des traces et aux titrages conductimétriques qui présentent un certain nombre d'avantages : matériel très simple, utilisation en présence de précipité, emploi général en chimie des solutions où toute réaction chimique, concernant au moins un électrolyte, est accompagnée d'une variation de conductivité.

2.2.1. TITRAGES POTENTIOMETRIQUES (Fig. 5.8).

Ces titrages ont pour objet l'étude des variations de potentiel d'une substance à doser en fonction d'un réactif titrant introduit par volumétrie, permettant ainsi la détection du point équivalent.

Ces variations de potentiel se mesurent en principe, entre deux électrodes :

- une électrode indicatrice et une électrode de référence.

$$\Delta E = E \text{ ind.} - E \text{ réf.}$$

Le tracé de la courbe des variations de potentiel ainsi que les quantités de réactif titrant délivrées, peuvent être enregistrées automatiquement, avec ralentissement dans la zone du point équivalent.

Ce point équivalent est repéré de façon plus précise que dans le titrage de solutions à l'aide d'indicateurs colorés, même en solution diluée et surtout si la solution à titrer est elle-même colorée.

Exemples d'application .

. Titrage de CO_3^{2-} et HCO_3^- par H_2SO_4 au moyen d'une électrode de verre (sensible aux ions H^+).

. Titrage de Cr^{6+} en excès (après réduction d'une partie de cet oxydant en Cr^{3+} , par le carbone en milieu H_2SO_4) par Fe^{2+} (sel de Mohr) au moyen d'une électrode inerte (Pt).

. Titrage de Cl^- par Ag^+ au moyen d'une électrode $Ag/AgCl$.

Certaines électrodes dites spécifiques indiquent directement les concentrations en ions telles sont par exemple les électrodes pNa, pK, pCl, pCa, pF, pNO₃ .

2.2.2. LA COULOMETRIE.

Rappelons que le principe du *dosage coulométrique* est de réaliser une réaction électrochimique complète (oxydation ou réduction) et de déterminer la quantité d'électricité correspondante, ceci en vertu de la loi de Faraday.

$$Q = x.96.500 \text{ coulombs}$$

(x) représente le nombre d'équivalents transformés.

Il est donc nécessaire de connaître la quantité de courant d'électrolyse utilisée et de préciser le moment où toute la substance est électrolysée.

Le principe du *titrage coulométrique* est de fabriquer par électrolyse, le réactif titrant, ceci à *intensité constante*.

Exemples d'application.

Une méthode de *titrage coulométrique à impulsions* est utilisée pour le dosage du *carbone*.

Un échantillon est brûlé à 1000° dans un courant d'oxygène qui entraîne le CO_2 formé. Ce dioxyde de carbone passe dans le compartiment cathodique de la cellule d'électrolyse d'un coulomètre, réagit sur une solution de perchlorate de baryum. Il y a apparition de H^+ . Cette acidité est neutralisée par des OH^- formés par électrolyse de l'eau.

En effet, le coulomètre délivre un courant par impulsions (décharges successives de condensateurs). Ces impulsions sont comptabilisées sur un compteur numérique où il y a proportionnalité entre le nombre d'impulsions et la quantité d'électricité délivrée (définissant la quantité de réactif titrant). A l'approche du point final, qui correspond au pH initial détecté par une électrode de verre, le nombre d'impulsions décroît progressivement pour s'arrêter lorsque tout le dioxyde de carbone est dégagé et entraîné.

Cette méthode peut également être utilisée pour le titrage du *soufre organique et minéral* : après combustion à 1500° dans un courant d'oxygène où il se transforme en SO_2 , il est envoyé dans une solution d'eau oxygénée qu'il acidifie par formation de H_2SO_4 .

On peut également titrer le CO_2 des carbonates après déplacement par l'acide phosphorique à chaud.

2.2.3. CONDUCTIMÉTRIE ET TITRAGES CONDUCTIMÉTRIQUES (Fig. 5.8) (cf. Chapitre 10).

La conductimétrie est une méthode électrique d'analyse basée sur la mesure de la *conductance* (inverse de la résistance) des solutions.

La conductance s'exprime en Siémens (S).

La conductance dépend de la géométrie du système d'électrode (cellule conductimétrique). On la ramène à la conductivité χ , inverse de la résistivité et grandeur indépendante du système de mesure.

$$R = \rho \frac{l}{s}$$

R = résistance en Ω
 l = longueur en cm
 s = section en cm^2
 ρ = résistivité ou résistance spécifique en $\Omega \cdot \text{cm}$

$$1/\rho = \gamma \text{ ou } \chi$$

χ = conductivité ou conductance spécifique s'exprime en Siemens/centimètre ($\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ ou $\text{mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ ou $\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$)

Le coefficient k de la cellule permet de passer de $1/R$ à χ (un étalonnage est nécessaire).

$$\chi = k \cdot 1/R \text{ (k exprimé en } \text{cm}^{-1}\text{)}$$

La conductivité dépend :

- de l'*électrolyte* d'où la notion de conductivité équivalente Λ caractéristique de chaque espèce (Λ est exprimé en $\text{S} \cdot \text{cm}^2$ par équivalent gramme). Λ est relié à la *mobilité ionique*. Les mobilités sont généralement voisines dans l'eau sauf celles de H^+ et OH^- anormalement élevées.

- de la *concentration* en électrolyte

- de la *température* (augmentation de 2% par degré Celsius)

Exemples d'application des mesures de conductivité.

Les mesures de conductivité permettent :

- de calculer les *produits de solubilité* des électrolytes peu solubles ;

- de déterminer le *produit ionique* de l'eau en fonction de la température ;

- d'établir les *concentrations en H^+ , HCO_3^-* dans le cas d'une eau en équilibre avec le gaz carbonique ;

- de calculer le *coefficient de dissociation* d'un sel ;
- de *contrôler la pureté* (en charge ionique) de l'eau distillée ou permutée au laboratoire (10^{-5} S.cm⁻¹).

Après *extraits aqueux* de sols salés par la technique de la pâte saturée ou à faible dilution (1/5, 1/10), la conductivité permet d'obtenir rapidement une estimation de la teneur globale en sels dissous : $10 \mu\text{S} \approx 100 \text{ me}$.

Après combustion du *carbone* d'un échantillon de sol dans un courant d'oxygène, le CO₂ formé est piégé par la soude et dosé conductimétriquement. En effet, la carbonatation de la soude s'accompagne d'une variation de la conductivité proportionnelle à la quantité de CO₂ formé.

Les titrages conductimétriques permettent la détection du point équivalent en suivant les variations de la conductance d'une solution à titrer en fonction des quantités de réactif titrant ajoutés.

Exemples d'application.

- . Titrage *acide base*
- . Titrage de SO₄²⁻ par précipitation sous forme de Ba SO₄
- . Titrage de Cl⁻ par précipitation sous forme de Ag Cl.

Il existe d'autres applications à la mesure de la conductivité par exemple : *conductivité haute fréquence*, *conductivité thermique* pour la détection des gaz (catharométrie), *détecteur d'ionisation des gaz*.

3. CONCLUSION.

Les méthodes instrumentales sont, depuis plusieurs années automatisées et remplacent souvent les méthodes classiques améliorant quelquefois la précision et augmentant toujours la facilité et la rapidité d'exécution.

Une méthode instrumentale n'est jamais universelle et ne peut résoudre tous les problèmes analytiques (teneurs diverses en éléments, sous différentes formes et dans des milieux d'extraction variés).

La *photométrie de flamme* est privilégiée pour Na, K, Li, Sr, l'*absorption atomique* pour Ca, Mg, Cr, Fe, Mn, Zn... ; l'*absorption moléculaire* avec l'analyse en flux continu reste une réussite même si l'analyse discontinue tend à la remplacer. Les *titreurs potentiométriques* sont de plus en plus perfectionnés et l'*ionométrie* est en pleine évolution au niveau des électrodes spécifiques.

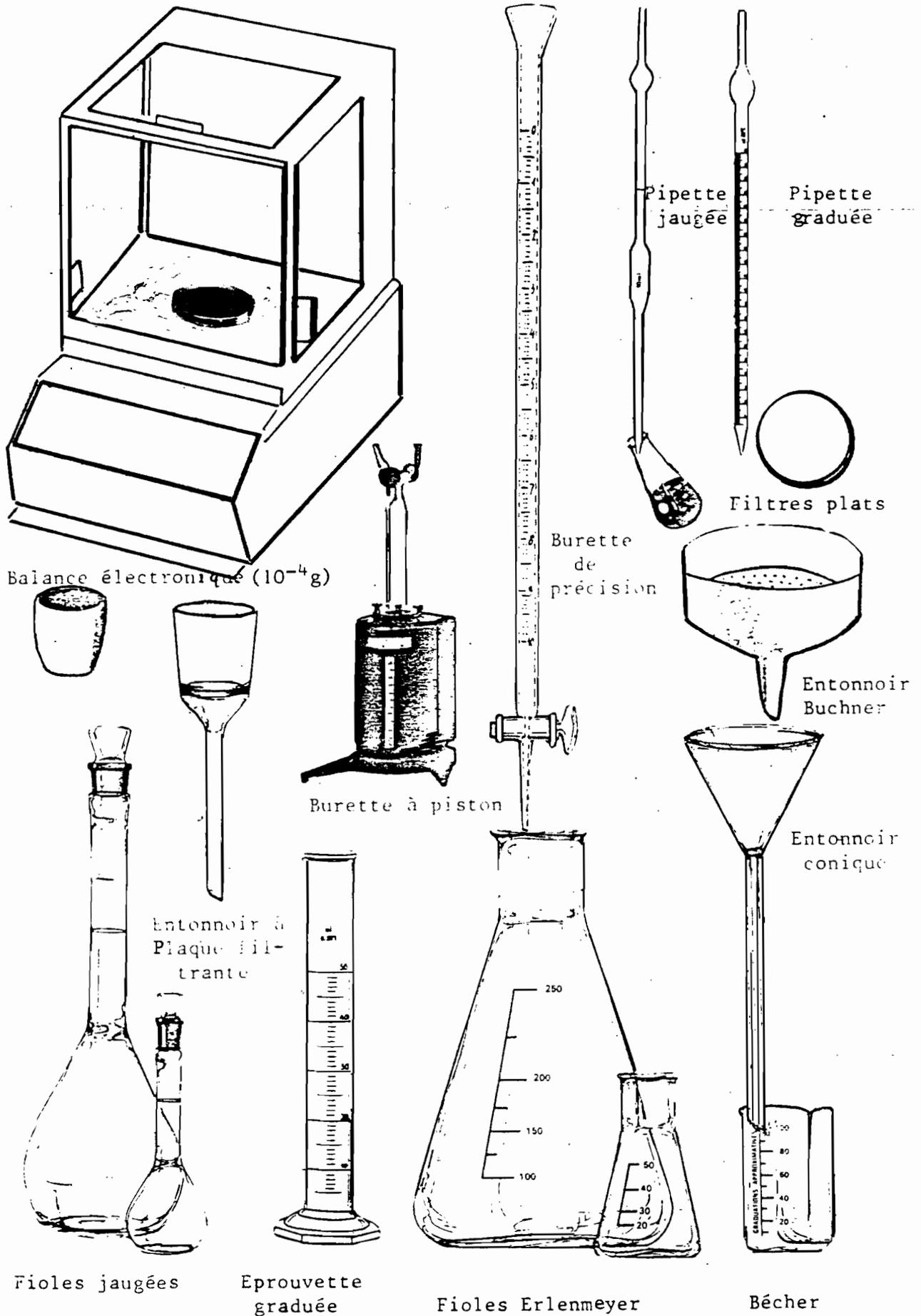
Toutes ces méthodes sont devenues d'un emploi extrêmement pratique grâce à l'adjonction de *microprocesseur* permettant le calcul instantané de la pente et du zéro lors du calibrage, la mise en mémoire des résultats et, à tout moment, comparaison à des constantes, correction et contrôle.

La tendance actuelle des laboratoires est donc de s'orienter vers des méthodes analytiques utilisant un matériel très sophistiqué dont la mise en route et la maintenance peuvent nécessiter l'intervention de spécialistes. Cependant, il ne faut pas oublier que les méthodes classiques gravimétriques ou volumétriques permettent d'obtenir d'excellents résultats (exception faite du sodium et potassium), ceci sans les problèmes d'entretien, les délais de dépannages ou d'envoi de pièces de rechange inhérents aux appareils utilisés loin de leur lieu de fabrication ou d'un "service après vente" efficace.

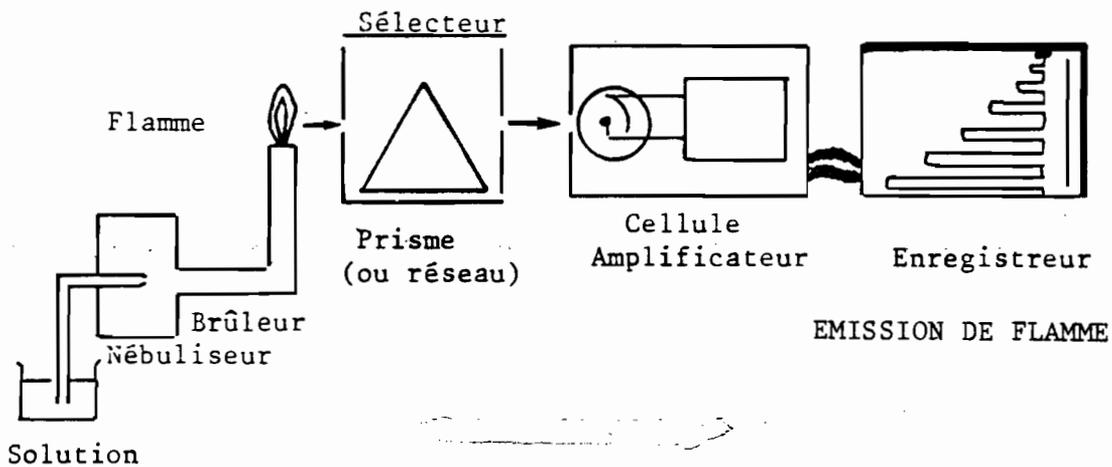
Formes ioniques d'éléments	Réactifs principaux	Complexes ou ions colorés formés
NH_4^+	phénate de sodium hypochlorite de sodium	bleu d'indophénol
Si^{4+}	molybdate d'ammonium acide ascorbique	silicomolybdate réduit
PO_4^{3-}	molybdate d'ammonium acide ascorbique	phosphomolybdate réduit
$\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}$	orthophénantroline 2-4-6 tripyridyl 5 triazine	complexe avec Fe^{2+} (après réduction de Fe^{3+} en Fe^{2+})
Al^{3+}	ériochrome cyanine	complexe avec Al^{3+} (Fe^{3+} réduit en Fe^{2+})
Ti^{4+}	acide sulfurique eau oxygénée	TiO_4^{2-}
Ca^{2+}	crésolphtaléine complexone	complexe avec Ca^{2+}
Cl^-	thiocyanate mercurique alun de fer	thiocyanate ferrique
Cr^{3+} après réduction de Cr^{6+} par le carbone		ions Cr^{3+} vert
SO_4^{--}	Ba^{++}	précipité (dosage tur- bidimétrique)

Tableau 5-A : Principaux ions dosés par autoanalyse.

GRAVIMETRIE ET VOLUMETRIE (Fig.5.1)



SPECTROGRAPHIE D'EMISSION (fig. 5.2.)



EMISSION D'ARC

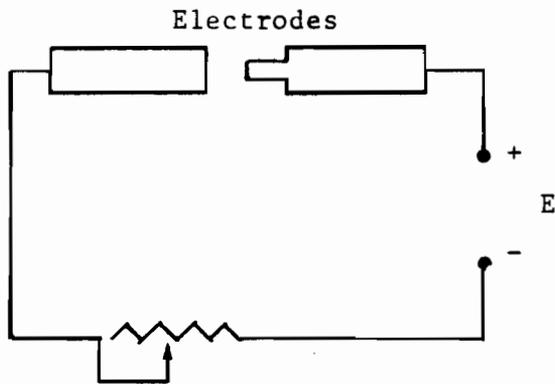
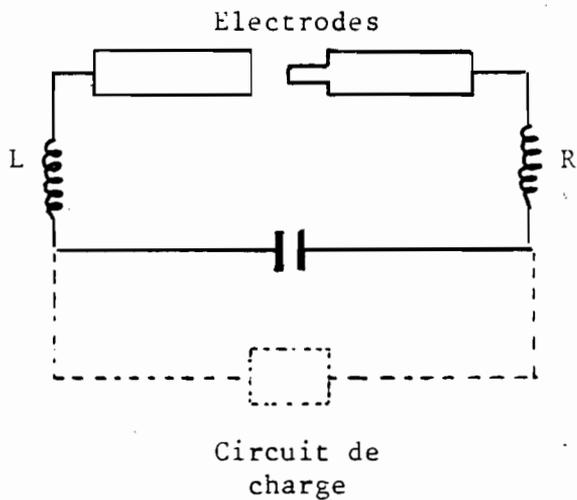


Schéma de montage de l'émission d'arc à courant continu 4000 à 8000° K.

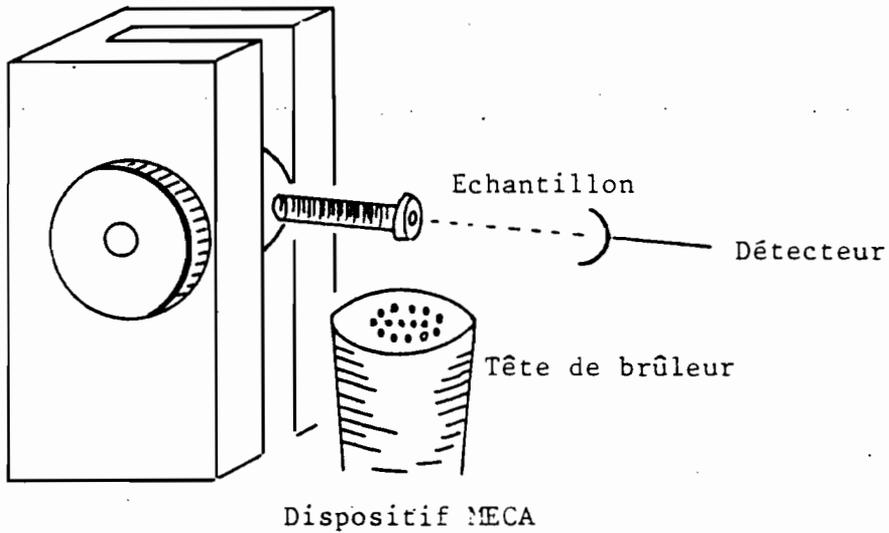
EMISSION D'ETINCELLE



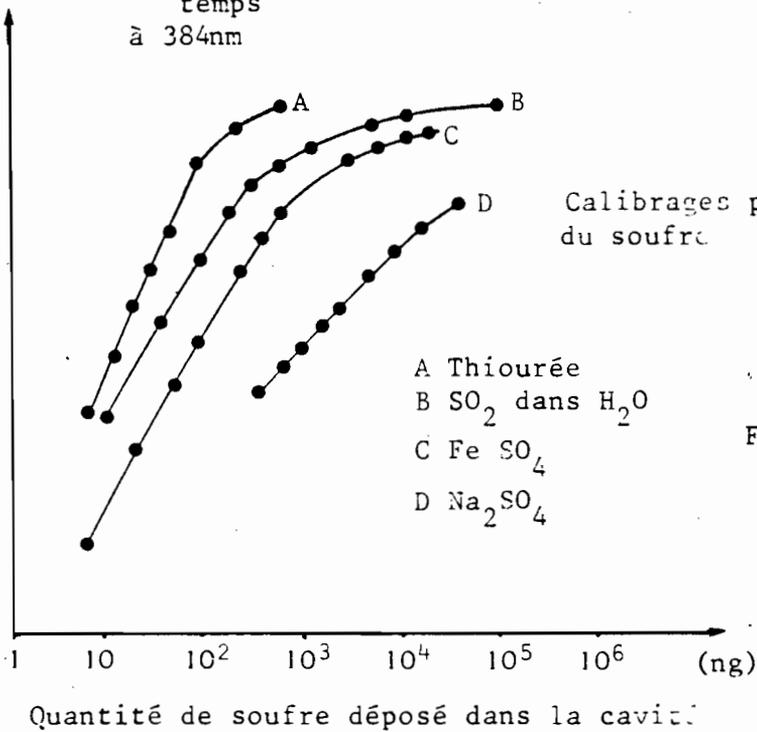
Circuit d'étincelle Courant alternatif de 50 Hz - fréquence de répétition 100/s

SPECTROSCOPIE MECA

(Molecular Emission Cavity Analysis) (fig.5.3)



Intégration $\frac{\text{Intensité d'émission}}{\text{temps}}$
à 384nm



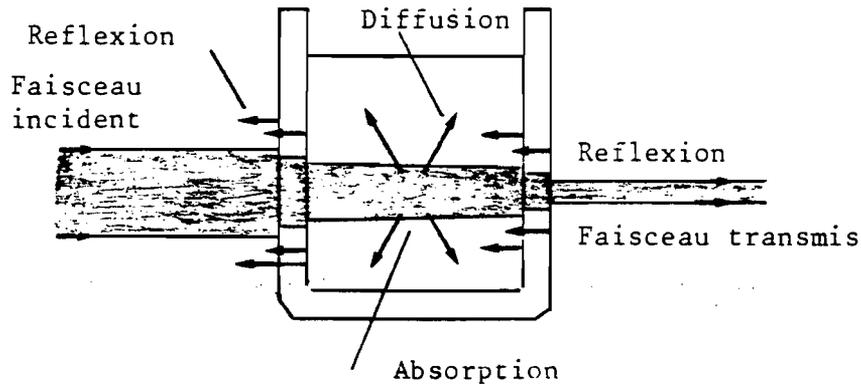
Calibrages pour différents composés du soufre.

- A Thiourée
- B SO_2 dans H_2O
- C Fe SO_4
- D Na_2SO_4

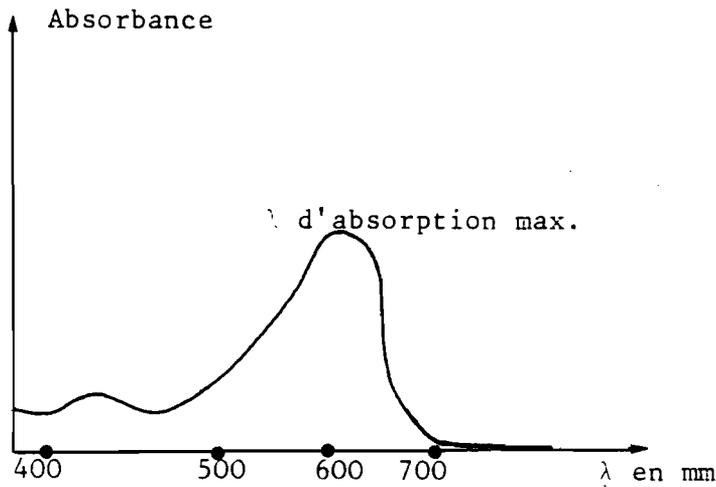
Flamme H_2 N_2 air

ETALONNAGE DE DIFFERENTS COMPOSES DU SOUFRE

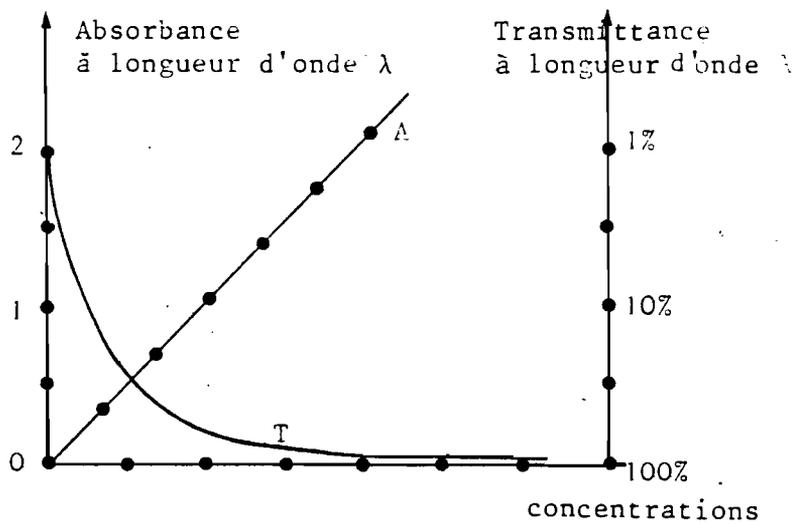
SPECTROPHOTOMETRIE D'ABSORPTION MOLECULAIRE
(PRINCIPE) (fig. 5.4)



Diminution d'intensité d'un faisceau incident de lumière polychromatique à travers une cuve contenant un milieu liquide

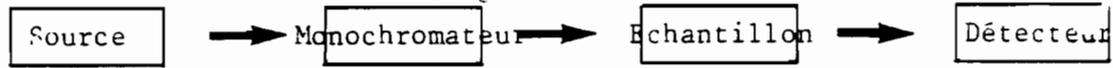


Recherche de la longueur d'onde d'absorbance maximum (spectre d'absorption)

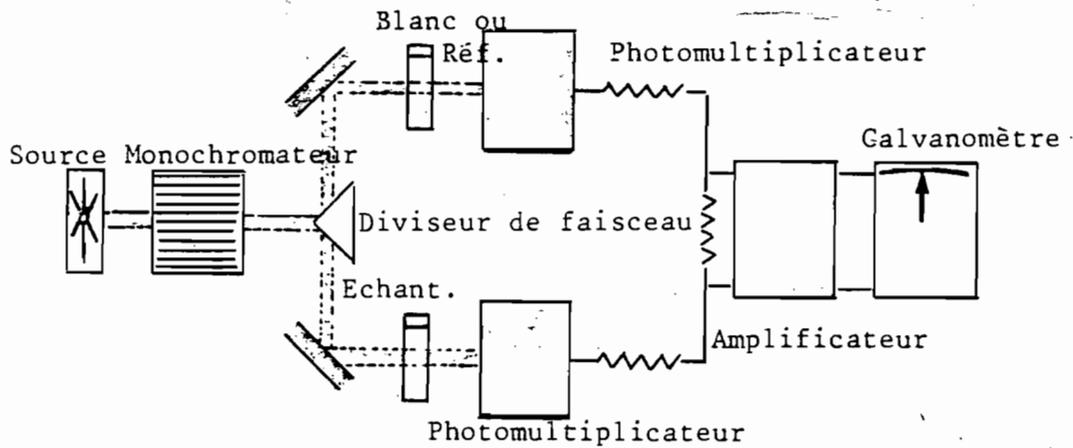
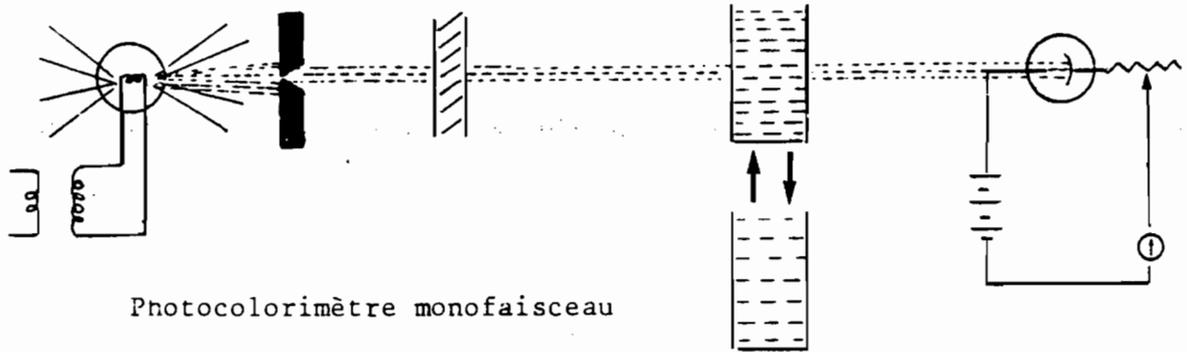


L'absorbance varie linéairement en fonction des concentrations de l'élément absorbant (dans un domaine cependant restreint).

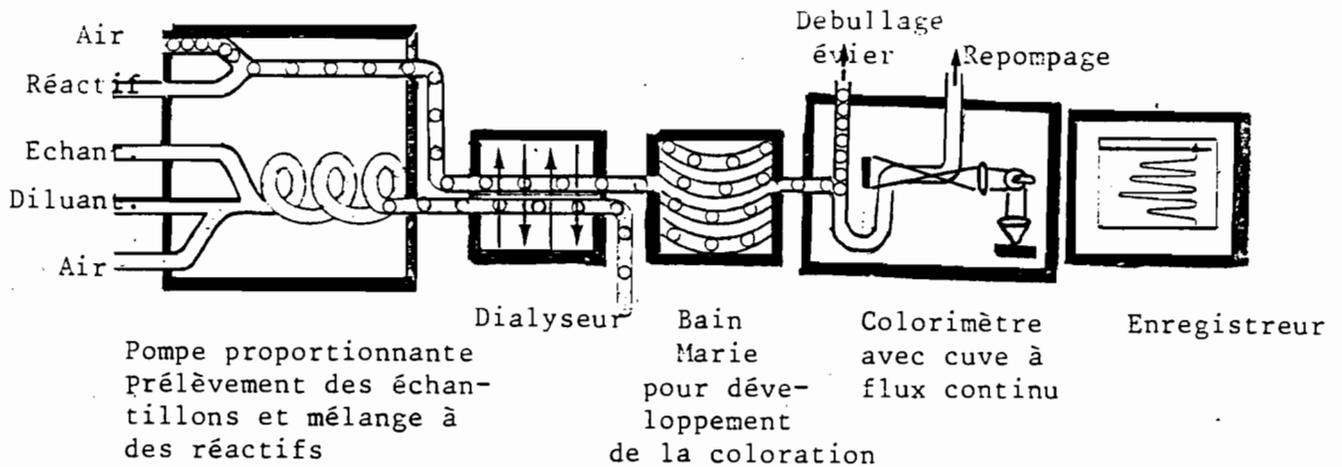
SPECTROPHOTOMETRIE D'ABSORPTION MOLECULAIRE (Instrumentation)
(fig. 5.5.)



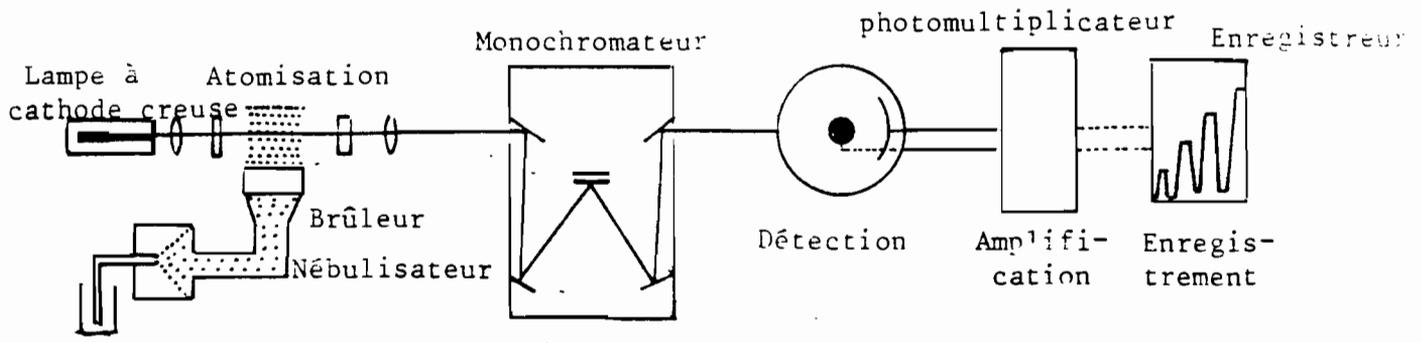
SCHEMA GENERAL



Spectrophotomètre à double faisceau. C'est la différence entre les deux signaux qui est amplifiée.



REPRESENTATION SCHEMATIQUE DES ELEMENTS D'UN SYSTEME AUTOANALYSEUR

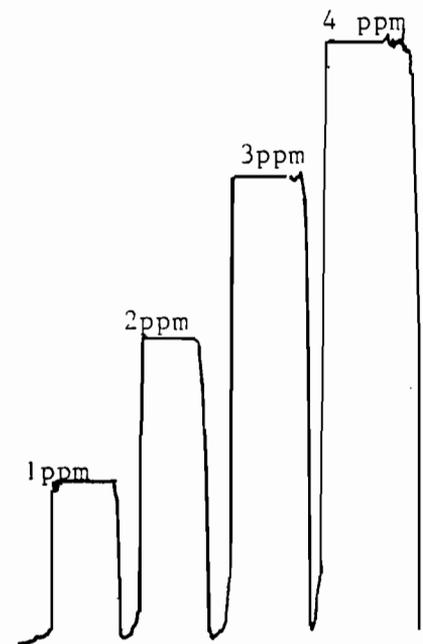
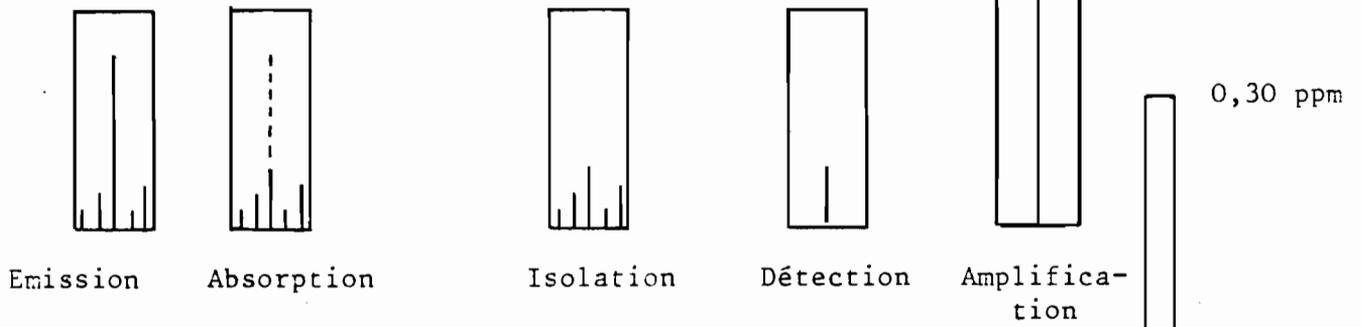


Emission de la raie de résonance

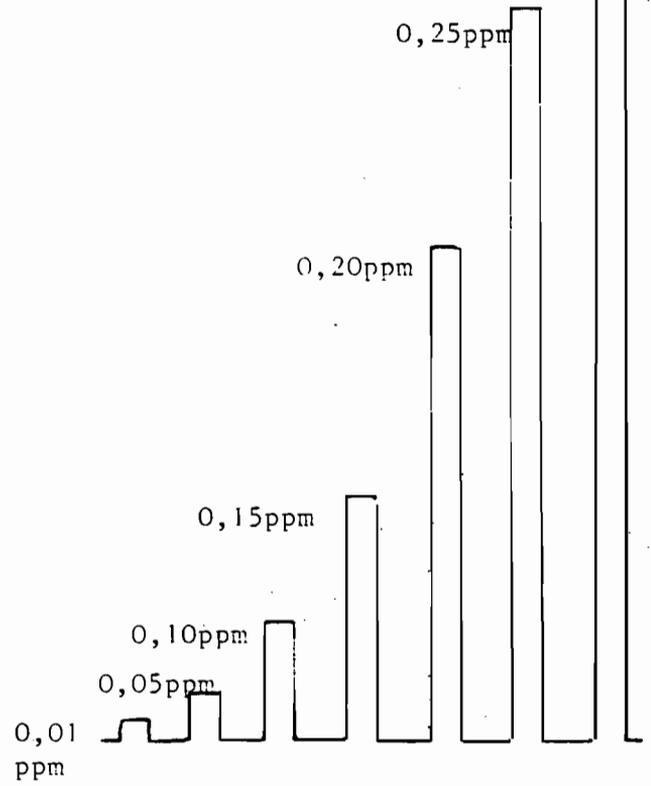
Absorption

Isolation de la raie de résonance plus ou moins absorbée

INSTRUMENTATION SIMPLIFIEE



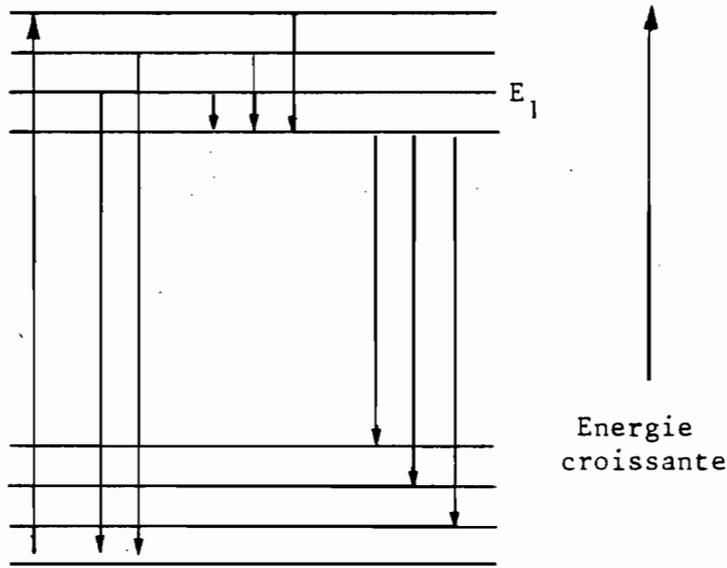
GAMME ETALON DE Mn 279,5 nm



GAMME ETALON DE Cu 324,7 nm

FLUORIMETRIE (fig. 5.7)

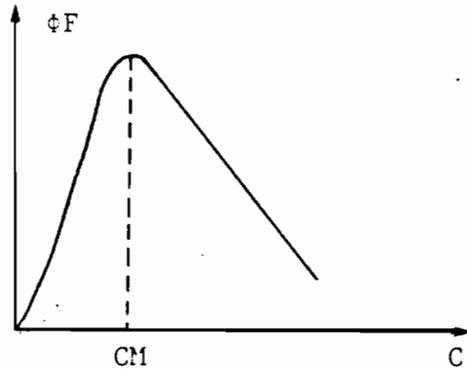
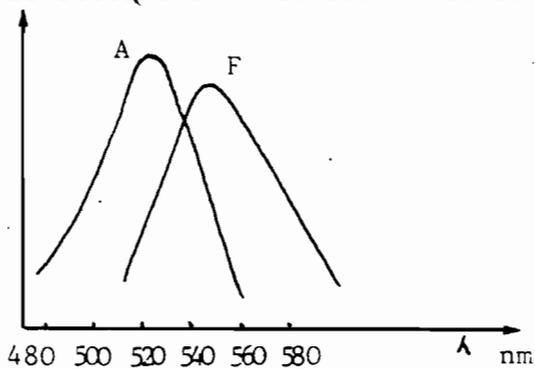
Activation Désactivation
par chocs sans émission



Emission de résonance
et de fluorescence

Energie
croissante

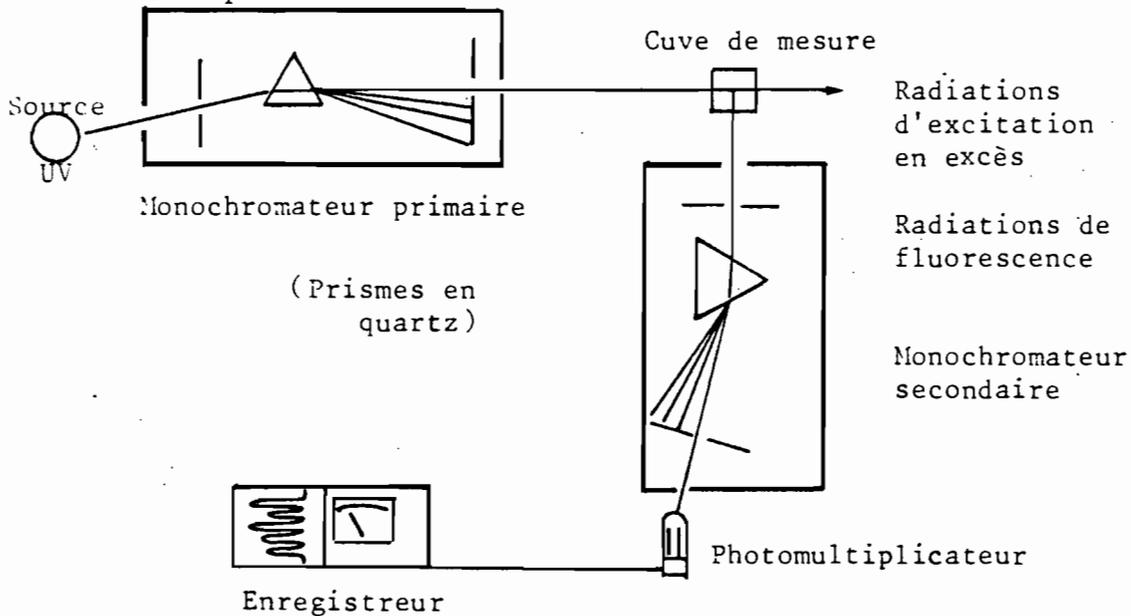
Emission
de résonance Emission
de fluorescence



A : Lumière excitatrice
F : Bande d'émission par fluorescence

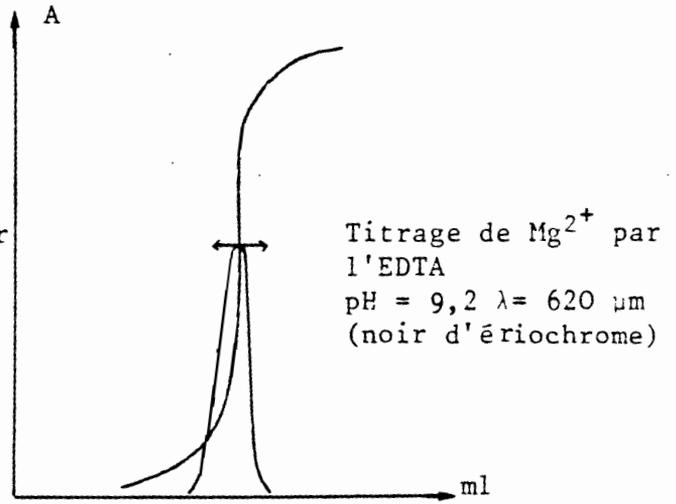
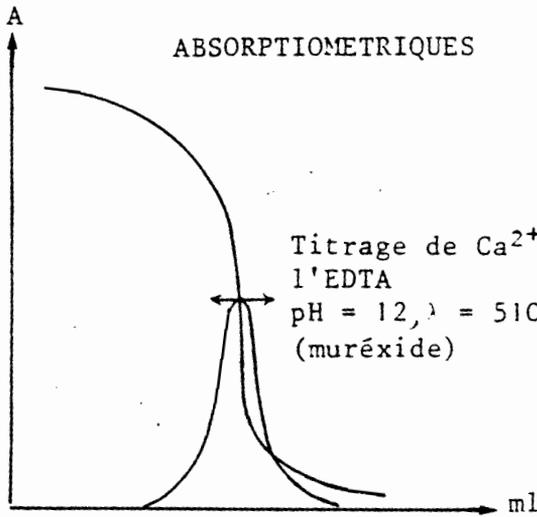
Concentration et fluorescence
(Linéarité et fluorescence max.)

$$\lambda_A < \lambda_F$$

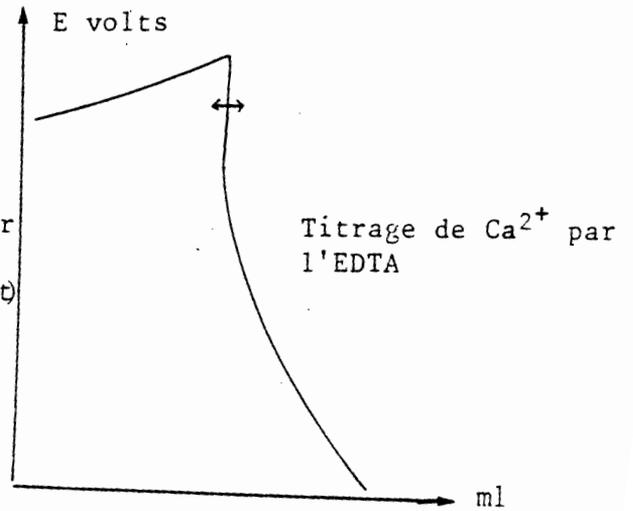
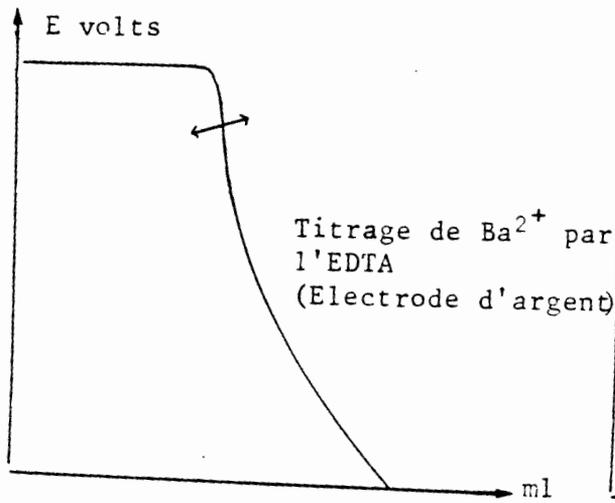


SCHEMA SIMPLIFIE D'UN SPECTROFLUORIMETRE

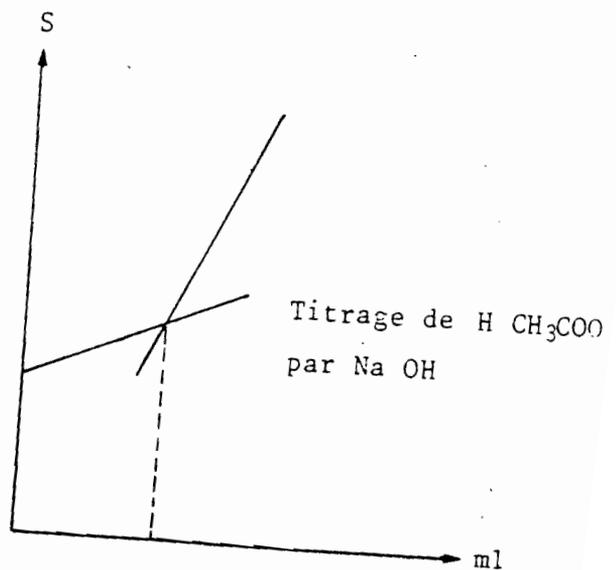
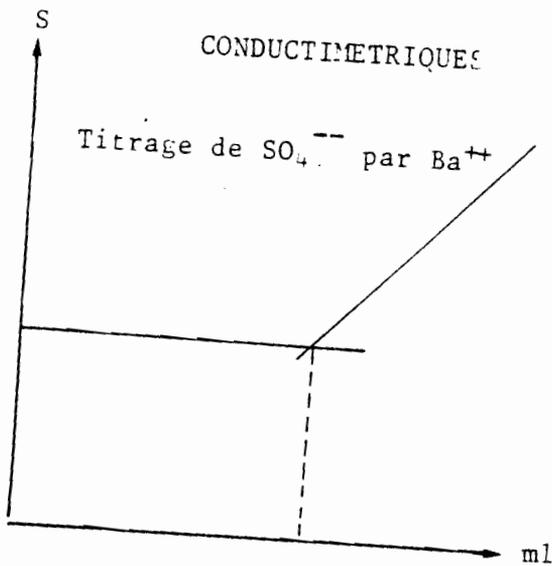
EXEMPLES DE COURBES DE TITRAGES (fig. 5.8.)



POTENTIOMETRIQUES



CONDUCTIMETRIQUES



1
i.
l'
ont
niè
doiv
organ.
moyens
ion de
orga
sur l
(
par d
rcent
extrê
ible
s f
ryde

On peut, au contraire, s'adresser à des méthodes spécifiques permettant d'identifier, par des moyens adéquats, un ou plusieurs types de constituants. Elles étaient, jusqu'à une époque récente, des méthodes chimiques ; elles sont, de plus en plus renforcées, voire remplacées, par des méthodes physiques servies par un matériel perfectionné donnant des résultats précis de manière très rapide.

Ces techniques nécessitent le plus souvent un fractionnement du sol : la séparation de classes granulométriques, la destruction de la matière organique.

On peut espérer obtenir pour les divers constituants des données qualitatives ou même quantitatives spécifiques. On s'efforcera de combiner plusieurs méthodes dont les résultats devront être concordants.

Les méthodes globales feront l'objet du chapitre 6, tandis que les méthodes plus spécifiques seront examinées dans le chapitre 7.

2. EXAMEN DU SOL A L'OEIL ET A LA LOUPE.

L'examen macroscopique du sol doit précéder tout autre⁽¹⁾. Il est susceptible d'apporter des informations très utiles, mais insuffisantes et qui doivent être complétées par la suite.

La *couleur du sol* dans ses différents horizons fait l'objet de la première observation. La matière organique est, la plupart du temps responsable des couleurs sombres, du noir au gris de la partie supérieure du profil. Mais, il ne faut pas perdre de vue que le bioxyde de manganèse, le graphite et, parfois, le sulfure de molybdène colorés eux-mêmes en noir peuvent exister dans les sols.

Les couleurs brunes sont dues à une association de matière organique et de fer. Les couleurs jaunes ou jaune orangé à des hydroxydes de fer (goethite p. ex.), les couleurs rouges à des oxydes comme l'hématite ou à des produits mal cristallisés.

Les couleurs grises à gris-verdâtre ou gris-bleuté sont dues à des produits ferrugineux à l'état réduit ou bien à l'absence de ces produits. La couleur est alors celle du matériau déferrifié.

Les *éléments inaurés* du sol sont souvent de couleur noire, brune, brun-rouge, rouge ou rose. Cette couleur résulte de la présence d'oxydes de manganèse, de fer qui cachent les hydroxydes d'aluminium, de titane, les minéraux argileux qui ne peuvent être reconnus à l'oeil.

La présence de *sels solubles* ne peut être décelée que s'ils sont présents en quantité permettant la formation de croûtes ou d'efflorescences diverses. Par contre, des taux plus faibles sont souvent difficiles à apprécier directement, mais peuvent être déduits de l'examen de la végétation naturelle ou cultivée.

Les accumulations de *gypse* ou de *carbonate de calcium* prennent des aspects particuliers qui seront examinés ultérieurement. Les cristaux de gypse ont des formes spécifiques qui en facilitent parfois

(1). MAIGNIEN, 1962 .

l'identification. On peut être aidé dans ce cas, par des tests chimiques simples, comme la réaction aux acides forts, au chlorure de baryum, au nitrate d'argent.

La *structure* peut donner, dans un petit nombre de cas, des indications sur la nature des constituants. C'est ainsi que les structures prismatiques larges, les fentes en coin, les slickensides ou faces de glissement, sont le plus souvent associées à la présence de montmorillonite. Mais d'autres minéraux argileux (certaines formes d'illite, l'hallowysite) peuvent également présenter ces caractéristiques. La plupart des autres structures peuvent difficilement renseigner sur la nature des constituants minéraux, à moins de travailler dans une région déjà étudiée et où les relations entre structures et constituants ont déjà été tentées.

On peut faire appel, dans certains cas, au goût pour déceler la présence de sels solubles ou à l'odeur pour identifier la présence d'hydrogène sulfuré. Mais, il est évident que le recours à la langue pour identifier des sels ou tout autre substance est un test à la fois douteux et dangereux. En ce qui concerne l'hydrogène sulfuré, il est souhaitable d'identifier sa présence à l'aide d'un papier à acétate de plomb.

L'*examen à la loupe* est susceptible d'apporter certains compléments. Il permet de mieux observer les minéraux primaires présents dans le sol, comme le quartz, les feldspaths et micas, ou bien encore certains sels bien cristallisés comme le gypse. En effet, leur taille (un ou plusieurs millimètres) permet une identification.

Les examens macroscopiques permettent donc l'identification immédiate de certains constituants. Mais ils sont insuffisants, limités et parfois sujets à l'erreur. Ils doivent donc être complétés par des examens plus poussés et des mesures effectués au laboratoire.

3. EXAMEN DE L'ORGANISATION DU SOL : MICROMORPHOLOGIE.⁽¹⁾

Les constituants du sol sont assemblés suivant un mode qui n'est pas quelconque et que les techniques de la micromorphologie permettent d'examiner. Préconisées initialement par KUBIENA⁽²⁾, elles ont été puissamment développées et codifiées par BREWER⁽³⁾. L'utilisation de ces techniques a été largement développée à l'O.R.S.T.O.M.

L'assemblage du sol ne peut être examiné qu'après fixation. Celle-ci a été rendue possible grâce aux techniques d'imprégnation du milieu par une résine. L'imprégnation achevée et la résine durcie, une lame mince est taillée pour l'observation au microscope optique en lumière naturelle ou polarisée. L'observation et la description des structures et des traits pédologiques sont alors possibles. L'interprétation de la surface observée peut s'appliquer à l'horizon examiné. Sans entrer dans trop de détails qu'on trouvera dans les ouvrages ou cours spécialisés, on peut en donner les étapes principales.

a) *Collecte* de l'échantillon. Cette phase est essentielle, car il importe de ne pas déranger la structure naturelle et d'orienter convenablement l'échantillon. Il existe des boîtes spécialement prévues pour prélever et conserver les échantillons. Elles sont pourvues à l'extérieur d'indications précisant sa situation dans l'horizon.

b) *Séchage*. L'échantillon est séché à 80°, avec précaution pour éviter son effondrement.

c) *Imprégnation*. La résine est versée sur l'échantillon placé dans un dessiccateur à vide, afin d'en évacuer l'air. Les détails de la technique varient avec la résine utilisée. Certaines nécessitent un séchage lent de plusieurs semaines, d'autres un séchage rapide à l'étuve.

(1). Communication de M. LAMOUREUX.

(2). KUBIENA, 1938 ; (3). BREWER, 1964.

d) *Découpage*. Un bloc de sol de quelques centimètres de côté et d'environ 1 cm d'épaisseur est taillé. La surface qui a été polie est fixée sur une lame de verre à l'aide d'une colle spéciale. On procède ensuite au sciage, puis à la rectification de la lame jusqu'à une épaisseur de 0,030 mm. Toutes les opérations de sciage et polissage se font dans le pétrole ou l'essence pour éviter la dispersion de l'argile. Une lamelle est alors collée sur l'échantillon qui est prêt à l'examen.

L'examen de la lame porte sur un certain nombre de caractéristiques que l'on résume ci-après :

1. *Analyse de l'assemblage*. On note tout d'abord, la *distribution* des éléments. Celle des individus les uns par rapport aux autres, par rapport à un caractère particulier (un vide, par exemple), et par rapport à d'autres individus ; *orientation* des individus entre eux et par rapport à un caractère particulier ; *netteté* des limites.

L'observation et la description des vides sont des opérations essentielles : établissement de catégories suivant la taille, la forme, l'émoussé.

L'observation du *fond matriciel* qui entoure les vides est également importante ; il est constitué par du *squelette* et du *plasma*.

Le *squelette* comprend tous les grains caractérisés par leurs formes et leurs dimensions. C'est dans ce squelette que l'on peut reconnaître la plupart des minéraux primaires hérités de la roche-mère (comme quartz, micas, feldspaths etc.)

Le *plasma* comprend tous les matériaux plus faciles à déplacer que le squelette (minéraux argileux, sesquioxydes, sels, matière organique). La description des assemblages plasmiques est essentielle ; elle est effectuée à l'aide d'un vocabulaire spécifique⁽¹⁾.

(1). BREWER, 1964.

L'identification et la description des *traits pédologiques* permet de reconnaître des mouvements, des concentrations de matières.

Les *cutanes* sont des revêtements de matériaux fins ou solubles (argiles, sesquioxides, sels, matière organique), déposés sur une surface et y adhérant.

Les *subcutanes* correspondent à des variations de texture, structure et assemblage par rapport au plasma, se produisant à l'intérieur de celui-ci.

Les *pédotubules* sont des cavités tubulaires vides ou remplies d'éléments provenant du fond matériel voisin, dont ils diffèrent par l'assemblage, la forme, la composition, les limites.

Les *glébules* sont des concrétions au sens large. Ils se distinguent du fond matriciel par leur morphologie, leur concentration, leur composition, leurs limites.

Les amas cristallins ou *cristallaria* sont constitués de cristaux d'une substance du plasma et concentrés dans les vides.

Les *boulettes fécales* sont des excréments de la faune du sol.

Les *racines* des végétaux.

La richesse du vocabulaire micromorphologique et sa précision permettent d'effectuer une description détaillée des lames. L'assimilation et la connaissance de ce vocabulaire est un préalable indispensable. En raison de son universalité, il permet la compréhension des études micromorphologiques des sols de toutes les parties du monde.

RESULTATS OBTENUS PAR LA MICROMORPHOLOGIE.

L'examen des lames minces de sols permet d'étudier les différentes parties du sol.

Dans le *matériau originel*, il permet de saisir les stades d'altération des minéraux primaires. Par exemple : la biotite passe gra-

duellement à la chlorite, le fer commence à s'individualiser en goethite ou hématite, des minéraux argileux commencent à apparaître etc.

Dans le *solum*, la richesse des observations est très grande. Celles-ci permettent :

- de reconnaître les minéraux résiduels (quartz, micas, minéraux lourds).
- de suivre les mouvements des minéraux argileux, associés ou non à des sesquioxides de fer (la reconnaissance des cutanes est fondamentale dans l'identification du lessivage).
- d'identifier les sesquioxides et hydroxydes de fer ou d'aluminium. Les hydroxydes d'aluminium présentent des formes souvent nettement visibles et reconnaissables.
- d'identifier les cristaux de calcite de gypse, d'autres sels.
- de reconnaître les manifestations de la vie dans les sols.

La technique de la micromorphologie permet donc d'obtenir deux types de renseignements tout à fait importants dans la connaissance des sols.

Tout d'abord, grâce à la *fixation* d'un échantillon de sol et l'examen de son arrangement naturel, sans perdre de substance ; on peut identifier un grand nombre de *constituants primaires* (dans le squelette) et de *constituants secondaires* (dans le plasma et dans les traits pédologiques). On peut également formuler des hypothèses sur les *processus* qui sont intervenus dans la *genèse* du sol.

A cette technique vont s'en ajouter d'autres à la fois qualitatives et/ou quantitatives, qui vont compléter les renseignements obtenus sur le sol.

4. L'ANALYSE COMPLETE DU SOL.

Le sol est un mélange complexe où l'on peut reconnaître des sels, minéraux argileux, oxydes et hydroxydes et divers minéraux constitutifs des roches et hérités de celles-ci. Tous ces constituants, dont beaucoup sont de très petite taille, sont étroitement liés les uns aux autres. Il est souvent très difficile de les séparer.

Des sols ferrallitiques que l'on pourrait, par exemple, croire débarassés de minéraux altérables, peuvent encore renfermer des pyroxènes, des épidotes, des micas. De même, les sols fersiallitiques, ou sols bruns (inceptisols de l'U.S.D.A.) renferment très souvent des teneurs appréciables en minéraux altérables. Lorsque la roche-mère est un granite, ou un gneiss, le sol est riche en quartz ; lorsque la roche-mère est un basalte, le sol renferme de la magnétite ou de l'ilménite ; lorsqu'elle est une péridotite, le sol peut renfermer de la chromite etc.

Par conséquent, avant d'utiliser une technique se traduisant par une attaque brutale du sol il est bon de ne pas perdre de vue l'existence d'une variété de minéraux primaires qu'il convient presque toujours de séparer. Différentes techniques d'une efficacité variée sont disponibles. Il est essentiel d'en connaître les possibilités afin d'interpréter correctement les résultats .

ATTAQUES A L'AIDE D'UN FONDANT.

Le fondant le plus utilisé est un mélange de carbonates de sodium et de potassium ou le carbonate de sodium seul. L'attaque s'effectue dans un creuset de platine chauffé par un bec Méker. Elle ne nécessite qu'un faible poids de sol (1 g ou moins) et n'oblige pas à disposer d'une installation particulière de hottes à tirage renforcé. Une fois l'attaque terminée, le culot est mis en solution sans difficulté et les opérations analytiques peuvent commencer.

Cette technique présente un certain nombre d'inconvénients :

- La nécessité de doser sodium et potassium oblige à effectuer une attaque supplémentaire avec un autre réactif pour doser séparément ces deux métaux. Aussi préconise-t-on actuellement des attaques au carbonate de lithium ou au métaborate de strontium ; la présence dans les sols de lithium ou de strontium étant exceptionnelle.

- Si on opère sur le sol total, il n'est fait aucune distinction entre la silice du quartz et celle des silicates primaires et celle des minéraux argileux. Si le sol est riche en quartz, la précision et l'intérêt des résultats peuvent être mis en question, surtout lorsque la teneur en silice atteint 90%. Si le sol est riche en verre volcanique, la part des produits primaires est également très élevée.

Par conséquent, il est presque toujours préconisé d'effectuer au préalable, une analyse mécanique pour éliminer les sables fins et grossiers et également les limons, et de faire la fusion sur la fraction inférieure à 2 microns. Il faut encore se rappeler que cette fraction peut également contenir du quartz fin. Si, à ce moment, la diffraction de rayons X ne révèle pas de minéraux primaires, la fusion peut être appliquée et interprétée valablement.

Il peut être utile de connaître la quantité totale d'un élément présent dans le sol, comme le fer ou l'aluminium. Mais, dans la majorité des cas, l'intérêt est limité et il est inutile d'accumuler des analyses totales dont l'interprétation est difficile ou même impossible.

ATTAQUES ACIDES.

L'attaque du sol aux acides forts a été préconisée depuis très longtemps. Elle a été utilisée avec succès par des minéralogistes ou chimistes du sol comme DE SIGMOND, HARRASSOWITZ, HARRISON, LACROIX⁽¹⁾ qui en ont fait largement usage. Actuellement on utilise

(1). DE SIGMOND, 1938 ; HARRISON, 1933 ; LACROIX, 1913 ; HARRASSOWITZ, 1926.

un mélange de trois acides (H_2SO_4 4 p., HCl 2 p. et HNO_3 1p.). Ce mélange est destiné à oxyder tout le fer et le manganèse et à dissoudre les constituants secondaires.

Cette technique implique un broyage et une homogénéisation très poussés de l'échantillon, un temps d'attaque assez long. Elle nécessite une hotte à très bon tirage pour éliminer les vapeurs d'acide à la fois légères (acides nitrique et chlorhydrique) et lourdes (acide sulfurique). En principe, ce réactif attaque très peu les minéraux primaires comme le quartz ou les feldspaths. Cependant, on sait⁽¹⁾ que le quartz altéré des profils peut être partiellement dissous, surtout quand il a été finement broyé. Les résultats de silice des silicates secondaires risquent donc d'être un peu forts. D'autres minéraux primaires, comme les micas ou la magnétite sont également susceptibles d'être solubilisés.

Par conséquent, ces *inconvenients* qui ne sont pas négligeables, doivent être connus, et une analyse mécanique peut être, ici encore, nécessaire pour se débarrasser de certains constituants avant l'attaque acide. Celle-ci toutefois présente divers *avantages*.

La séparation de la silice du quartz et des silicates primaires s'effectue, en général, dans de bonnes conditions. A la fin de l'attaque, une séparation, à l'hydroxyde de sodium tiède et diluée, permet de dissoudre la silice des minéraux argileux qui sera dosée le plus souvent par gravimétrie. Le quartz et les minéraux primaires resteront sur filtre et seront comptés comme "résidu".

D'autres acides peuvent être utilisés comme l'acide perchlorique ou l'acide fluorhydrique.

Acide perchlorique HClO_4 . L'action de cet acide est assez semblable à celle du mélange triacide. Il faut toutefois ne pas oublier qu'il s'agit d'un oxydant énergique et que des réactions

(1). CLAISSE, 1968, 1972.

violentes sont à redouter lorsqu'on va à sec et en présence de fortes quantités de matière organique. Cet acide peut être recommandé en présence de minéraux difficilement attaquables par le réactif triacide. C'est le cas de certains spinelles comme la chromite CrO_4Fe .

L'acide fluorhydrique HF peut être préconisé lorsqu'on cherche à se débarrasser de la silice sous toutes ses formes. On utilise la propriété de cet acide de former avec la silice des composés volatils facilement éliminables.



L'emploi de cet acide implique des protections contre l'attaque de la verrerie ; il est recommandé d'effectuer les attaques dans des creusets de plomb ou dans des récipients en téflon. L'acide fluorhydrique permet l'étude des résidus (de triacide ou acide perchlorique) par élimination de la silice et la concentration des métaux qui lui étaient associés.

Après départ de la silice, sous toutes ses formes (quartz, silice des silicates), tous les cations sont mis en solution. On appliquera pour leur dosage, des techniques variées (cf. Chapitre 5) suivant les teneurs prévues et l'appareillage dont on dispose.

RESULTATS DE L'ANALYSE TOTALE.

Les résultats obtenus sont exprimés en oxydes et en pour cent. Des mesures particulières sont effectuées pour l'eau hygroscopique H_2O^- et l'eau de constitution H_2O^+ , déterminées la première étuve à 105° , la seconde après calcination à 1000° .

La totalisation des résultats obtenus doit être voisine de 100 (98 à 101%). Tout autre résultat doit être rejeté et l'opération recommencée. Les chiffres obtenus sont utilisés pour l'étude de la composition de l'échantillon ; ils sont très utiles en particulier pour certaines indurations et pour le calcul de rapports particuliers (cf. Chapitre 7).

Les métalloïdes et métaux qu'on peut estimer par les techniques précédentes sont silicium, aluminium, fer, titane, manganèse, calcium, magnésium, sodium, potassium d'une part, phosphore, soufre, carbone, chlore, d'autre part ⁽¹⁾. Les résultats s'expriment en pour cent. Il peut être utile d'identifier également des métaux comme Cr, Co, Ni, V, Zn, Mo, Cu des métalloïdes, comme B, présents dans les sols en quantités beaucoup plus faibles que les précédents. Les résultats s'expriment en parties par million (mg par kg) ou ppm.

Il est difficile de donner dès maintenant des résultats chiffrés, ils seront fournis plus loin lors de l'étude de cas concrets.

Les tableaux N° 6A et 6B sont destinés à montrer, parmi beaucoup d'autres, des analyses totales, par fusion alcaline, sur un certain nombre d'échantillons. Pour tous, il a été effectué un nombre élevé de déterminations longues et coûteuses dont l'utilité n'apparaît pas indispensable.

Dans le tableau 6A, on voit les différences considérables existant entre la terre fine et la fraction argile. Seule la deuxième série d'analyses à un sens et permet le calcul des rapports moléculaires.

Le tableau 6B est donné pour montrer comment les auteurs russes présentent leurs résultats. On fait d'abord la perte au feu. Les autres déterminations sont effectuées et les pourcentages calculés, *déduction faite de la perte au feu*. Il faut donc additionner tous les oxydes, sans tenir compte de la perte au feu.

(1). Une analyse totale comprend systématiquement les neuf premiers éléments. On ne dose les éléments suivants que si on est certain, par une détermination qualitative, de leur présence en abondance. Pour certains sols de la zone intertropicale, on peut se contenter de doser Si, Al, Fe, Ti, Mn.

5. LA CAPACITE D'ECHANGE.

Tous les sols présentent des charges positives et négatives dont la mesure constitue un mode de caractérisation essentiel. Cette charge est localisée dans la matière organique et dans la matière minérale du sol. Elle est due à la présence de diverses fonctions (acide, phénol, amine etc.) et à des ruptures de liaisons, à des substitutions dans les réseaux, à des absorptions d'anions et cations. On envisagera, plus longuement dans un chapitre ultérieur, les problèmes théoriques liés à l'origine et aux modifications de la capacité d'échange. On donnera seulement ci-après les principes des techniques utilisées.

LA CAPACITE D'ECHANGE DE CATIONS.

C'est, de loin, la plus importante. Elle s'exprime en milli-équivalents pour 100 g de sol et est désignée par les symboles : T (France); CEC (cation exchange capacity) ou BEC (base exchange capacity) dans les pays de langue anglaise ; CCC (capacidad de cationes cambiabiles) dans les pays de langue espagnole ; CTC (capacidad de troca de cationes) dans les pays de langue portugaise. De très nombreuses méthodes sont disponibles⁽¹⁾.

Les méthodes les plus anciennes sont celles de GEDROIZ et de HISSINK.

La *technique de GEDROIZ* (1918 et suiv.) consiste à lessiver le sol avec une solution d'acétate de sodium (à pH 5,0). L'ion sodium fixé est déplacé par une solution de chlorure de calcium dont l'excès est éliminé par un lavage à l'eau. On déplace ensuite l'ion calcium fixé sur le complexe, par l'acétate d'ammonium. Cet ion est dosé par une technique appropriée (complexométrie par exemple). Cette technique est largement utilisée par les pédologues soviétiques.

(1). Voir par exemple MEHLICH, 1945.

La technique de HISSINK⁽¹⁾ fait appel à un mode opératoire très différent. On met en contact un sol préalablement désaturé avec des quantités croissantes d'eau de baryte N/10. Au début, tout le baryum ajouté est fixé. Lorsque tous les sites d'échange sont occupés par l'ion baryum, la quantité de baryum restant en solution est égale à la quantité ajoutée (Fig. 6.1). En prolongeant la courbe baryum ajouté/baryum restant jusqu'à l'axe des abscisses, on obtient la valeur T.

Mais cette technique n'est plus utilisée et on s'adresse à une des suivantes, parmi les très nombreuses méthodes possibles :

Méthode à l'acétate d'ammonium neutre normal⁽²⁾. Le sol, placé sur filtre, est lessivé à l'acétate d'ammonium. La solution obtenue est conservée pour le dosage ultérieur des bases échangeables.

L'acétate d'ammonium en excès est éliminé par lavage à l'alcool (la fin du lavage est testée par le réactif de Nessler).

Par un lessivage avec une solution d'un sel de potassium légèrement acidifié, l'ion potassium déplace l'ion ammonium précédemment fixé.

On traite par l'hydroxyde de sodium une partie aliquote de la solution potassique qui contient l'ammonium. L'ammoniaque formée est entraînée à la vapeur d'eau et dosée par un acide.

1 mé acide \sim 1 mé de CEC du sol.

Les pédologues américains attachent une grande importance à la CEC déterminée de cette façon. Ils calculent la CEC ramenée à 100 g d'argile (d'où la nécessité d'une analyse mécanique sans défaut) et s'en servent dans la classification des sols⁽³⁾. La valeur 16 mé/100g d'argile permet de séparer les inceptisols des oxisols.

(1). HISSINK, 1922 ; (2). PEECH, 1945 ; LEFEVRE, 1961 ; SCS Report 1, 1972 ; (3). Soil Taxonomy, 1975.

Méthode de MEHLICH⁽¹⁾ au chlorure de baryum.

Le sol est lessivé avec une solution normale de chlorure de baryum, tamponnée à pH 8,1 par de la triéthanolamine. On lave à l'eau.

On déplace le baryum fixé par une solution de chlorure de calcium. On précipite le baryum par du chromate de potassium.

On filtre le précipité et le dissout dans une solution d'acide chlorhydrique et on dose la baryum par colorimétrie du chromate.

Les pédologues américains attachent de l'importance à cette détermination qui, comparée à celle obtenue à l'acétate d'ammonium leur permet d'estimer la charge variable du sol.

Méthode au chlorure de calcium.

Cette méthode est en usage dans les laboratoires de l'ORSTOM depuis les travaux de OLLAT et COMBEAU⁽²⁾.

Le sol est lessivé d'abord avec une solution de chlorure de calcium normale, puis N/50. Tout le calcium fixé par échange, et en excès dans le sol sur filtre, est déplacé par une solution de nitrate de potassium normale. Dans le lessivat obtenu, on dose Ca^{2+} et Cl^- . L'ion chlore correspond au chlorure de calcium en excès ; l'ion calcium correspond au calcium fixé et au chlorure de calcium en excès.

Le calcium fixé est obtenu par différence et permet d'estimer la capacité d'échange⁽³⁾.

(1). MEHLICH, 1945, 1948, 1960 ; SCS Report 1. 1972.

(2). OLLAT et COMBEAU, 1960 ; PELLOUX, DABIN, FILLMANN, 1971.

(3). Une technique voisine est celle de ALEXIADES et JACKSON, 1965, qui saturent le sol en calcium, puis déplacent le calcium par du magnésium. Le dosage du calcium déplacé permet le calcul de la CEC.

Méthode de GILLMAN⁽¹⁾ au chlorure de baryum et sulfate de magnésium.

Le sol est traité, dans un tube à centrifugeuse par une solution de chlorure de baryum 0,1 M. Après traitement, la solution surnageante peut être utilisée pour le dosage des cations échangeables.

On lave avec une solution diluée de chlorure de baryum 0,002 M, et jette les solutions de lavage. On ajoute alors une solution diluée 0,005 M de sulfate de magnésium.

De la quantité de sulfate de magnésium ajouté retranchée de celle du magnésium surnageant, on déduit celle qui a été fixée et par conséquent la capacité d'échange.

Cette méthode ne présente pas la plupart des inconvénients que l'on peut reprocher aux méthodes habituelles de détermination de la CEC (solutions diluées de cations bivalents, pas de lavage à l'alcool...). On peut penser qu'elle permet une meilleure approche de cette valeur si discutée. Elle paraît appropriée aux sols acides, à charge variable. Elle devra être testée sur diverses autres catégories de sols.

Méthode de ADAMS et EVANS⁽²⁾ par néphélométrie du sulfate de baryum ou oxalate de calcium.

Cette méthode paraît pouvoir s'appliquer lorsqu'on ne dispose que de très petites quantités de produit que l'on sature par Ba^{2+} ou Ca^{2+} . Il est difficile de pouvoir alors estimer quantitativement de petites doses de calcium ou de baryum pour déterminer la capacité d'échange, autrement que par néphélométrie qui permet le dosage de 0 à 30 ppm d'ions Ca^{2+} ou Ba^{2+} .

(1). GILLMAN, 1979 ; (2). ADAMS et EVANS, 1979.

L'échantillon est fondu dans un creuset de nickel avec de l'hydroxyde de sodium. Le produit est alors dissout dans de l'acide chlorhydrique, auquel on ajoute ensuite de l'acide sulfurique 1,5 M pour doser le baryum. Le trouble se développe alors en dix minutes. Si on opère avec du calcium, au lieu d'acide sulfurique, on ajoutera une solution d'acide oxalique.

Pour chaque métal, il faut préparer des courbes témoins en présence d'un peu du mélange alcool + glycérol. Les meilleurs résultats de capacité d'échange sont obtenus à 10% près, en analyse de routine avec l'ion calcium.

L'EFFECTIVE CATION EXCHANGE CAPACITY ; ECEC.

Certains laboratoires, comme ceux de l'EMBRAPA⁽¹⁾ au Brésil par exemple, ne déterminent pas la capacité d'échange mais l'obtiennent en ajoutant, à la somme des bases échangeables, l'acidité d'échange extraite par une solution d'acétate de calcium à pH 7⁽²⁾ (l'acidité, titrée par de la soude diluée en présence de phénolphtaléine, comprend $Al^{3+} + H^+$).

Ailleurs⁽³⁾, on procède d'une part au dosage des cations échangeables par l'acétate d'ammonium normal neutre et sur un autre échantillon on lessive par une solution de chlorure de potassium normale pour avoir l'acidité due à Al^{3+} et H^+ . Mais, comme dans certains sols de la zone intertropicale, H^+ est souvent petit devant Al^{3+} , on a tendance à le négliger. Par conséquent $ECEC = Bases\ Ech + Al^{3+} + H^+$.

INFLUENCE DE LA MATIERE ORGANIQUE.

La capacité d'échange d'un sol est influencée à la fois par la matière minérale et par la matière organique. La capacité d'échange de la matière organique est beaucoup plus élevée que celle de la ma-

(1). EMBRAPA : Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuaria.

(2). VETTORI, 1969 ; (3). Mc LEAN, 1965, KAMPRATH, 1970.

tière minérale (cf. Tableau 6C) mais les faibles quantités présentes peuvent réduire son influence. Toutefois, il est utile de savoir la part qui lui revient dans la capacité d'échange. Il n'y a pas de formule générale permettant de calculer la CEC d'après la teneur en matière organique et minérale, en raison des constitutions très différentes de l'une et de l'autre. Deux approches sont possibles :

De BOISSEZON⁽¹⁾ cherchant à connaître l'importance de la matière organique sur la capacité d'échange de sols ferrallitiques de Côte d'Ivoire, procède par destruction de la matière organique par calcination à température modérée (350° pendant 6 heures)⁽²⁾ et par extraction des matières humiques avec une solution de soude N/10 contenant 2% de sulfate de sodium. Il obtient ainsi la capacité d'échange apparente des substances organiques. Dans les horizons humifères étudiés, elle peut atteindre 80% de la capacité d'échange totale et décroît fortement dans les horizons minéraux. La CEC des matières organiques totales est de l'ordre de 300 mé tandis que pour les matières humiques extractibles elle est de 400 à 550 mé et pour les humines résiduelles de 100 à 250 mé.

Une autre approche est celle de BENNEMA⁽³⁾ qui cherche à connaître la CEC de la matière minérale dans les horizons humifères de sols brésiliens. Il choisit un certain nombre d'échantillons à teneurs en matière organique variable, mais où l'on peut supposer une certaine homogénéité de cette matière. En portant sur un graphique la CEC en fonction de la teneur en matière organique, on peut ainsi obtenir la CEC correspondant à un horizon ou la teneur en matière organique est nulle (Fig. 6.2.).

(1). De BOISSEZON, 1977 ; (2). On peut également chauffer le sol à 300° avec du nitrate d'ammonium.

(3). BENNEMA, 1966.

LA CAPACITE D'ECHANGE D'ANIONS ou CEA.

Cette capacité d'échange n'est guère mesurée dans la pratique courante. On peut procéder à la fixation d'un anion (phosphate ou arséniate) puis à l'enlèvement de cet anion par de la soude. La quantité de phosphate présent en solution permet d'apprécier la CEA. Différentes techniques ont été proposées⁽¹⁾.

QUELQUES VALEURS de CEC.

Elles sont rassemblées dans le tableau N° 6C.

(1). PIPER, 1942 ; DEAN et RUBINS, 1947.

6. LA SURFACE SPECIFIQUE.

La surface développée par les divers constituants du sol est une donnée utile pour leur identification ; elle conditionne la capacité d'échange, ainsi que l'accessibilité des racines des végétaux aux éléments nutritifs. Les divers constituants du sol ont des surfaces spécifiques, exprimées en m^2/g , qui varient considérablement. Leur mesure est donc particulièrement intéressante.

La mesure de la surface spécifique passe par la fixation d'une couche monomoléculaire d'un gaz ou d'un liquide sur le solide étudié. On établit une isotherme d'adsorption de ce gaz ou liquide sur le solide.

Les techniques les plus fréquemment utilisées font appel à des gaz non polaires comme l'azote ou le butane normal, à des liquides polaires comme l'eau. D'autres font appel à des polyalcools comme le glycol (ou un dérivé de celui-ci), le glycérol, à des colorants comme l'o-phénanthroline.

Dans le cas de l'azote, très souvent utilisé, le gaz se fixe entièrement à l'extérieur des particules argileuses et ne pénètre pas à l'intérieur. Dans le cas de la kaolinite, les feuillets sont fixés entre eux par des ponts hydrogène ; dans le cas d'une smectite, l'espace interfoliaire est trop petit pour laisser pénétrer l'azote qui ne peut écarter les feuillets. On ne mesure dans ce cas, que la surface extérieure des particules.

Par contre, lorsqu'on utilise un produit comme le glycol ou le glycérol, il ne pénètre pas davantage entre les feuillets de la kaolinite, mais il écarte les feuillets des smectites. On obtient alors la surface extérieure plus la surface intérieure. Dans ce cas, pour

avoir la surface extérieure seule, on chauffe l'échantillon à 600° pour provoquer l'effondrement du réseau.

TYPES DE MESURE DE LA SURFACE SPECIFIQUE.

De nombreuses techniques ont été préconisées. Mais il faut toujours préciser la nature du gaz ou du liquide utilisé, car les valeurs obtenues ne sont pas toujours comparables. Elles dépendent en effet pour une très large part de l'encombrement des molécules utilisées. A titre d'exemple, on peut se référer à GALLEZ et al⁽¹⁾ qui donnent des mesures de surface spécifiques obtenues avec l'azote (BET) et l'éther monoéthylique de l'éthylène glycol (ou EGME). Les écarts sont considérables. Les valeurs obtenues avec la deuxième technique sont de trois à dix fois supérieures qu'avec la première.

Un premier groupe de méthodes concerne l'emploi de l'azote qui ne permet la mesure que des surfaces externes. Le second réunit d'autres substances qui donnent les surfaces externes et internes.

A. MESURE DE LA SURFACE EXTERNE.

1. *Méthode de BRUNAUER, EMMETT et TELLER* (ou BET)⁽²⁾. On fait adsorber l'azote, à sa température de liquéfaction - 196° par la surface étudiée. Le volume adsorbé est proportionnel à la pression partielle de l'azote. La mesure est très longue et s'effectue point par point. Le dégazage des échantillons est particulièrement long. On mesure le volume de gaz adsorbé en fonction de la pression (Fig. 6.3.).

On applique l'équation :

$$\frac{x}{V(1-x)} = \frac{1}{V_m C} \frac{C-1}{V_m C} x$$

(1). GALLEZ et al, 1976

(2). BRUNAUER, EMMETT, TELLER, 1938.

où x est la pression partielle $\frac{P}{P_0}$

c est la constante BET

V_m est le volume de gaz nécessaire pour couvrir d'une couche monomoléculaire la surface accessible aux molécules d'azote.

Lorsque la fonction $x/V(1-x)$ varie linéairement, c'est-à-dire pour P/P_0 compris entre 0,1 et 0,4, on peut en tirer V_m et C .

Le produit de V_m par la surface couverte par 1 cc d'azote fournit la surface spécifique de l'échantillon.

2. *Méthode NELSEN-EGGERTSEN*. La méthode BET est longue et fastidieuse ; elle a été très nettement améliorée par NELSEN et EGGERTSEN⁽¹⁾. Un gaz, mélange d'azote et d'hélium, circule sur l'échantillon étudié porté à la température de l'azote liquide. On mesure la conductivité des gaz avant et après absorption ou mieux avant et après désorption par le solide. Tant qu'il n'y a pas fixation de gaz (azote), la différence de potentiel entre les deux mélanges gazeux est nulle. Dès qu'il y a fixation ou libération d'azote, la différence de potentiel est modifiée et il y a enregistrement d'un pic d'adsorption ou de désorption. La mesure de la surface de ce pic permet de calculer le volume de gaz fixé par l'échantillon donc la surface spécifique.

B. MESURE DE LA SURFACE INTERIEURE ET EXTERIEURE.

3. *Adsorption de polyalcools*. Différentes techniques ont été mises au point avec le glycérol et avec le glycol.

3.1. *Méthode au glycérol*⁽²⁾. L'échantillon séché à l'étuve est mélangé avec une solution à 2% de glycérol ; on le replace à l'étuve à 110° jusqu'à poids constant. On obtient ainsi le poids de glycérol fixé. On multiplie par 19,1 pour avoir la surface spécifique (dans

(1). NELSEN et EGGERTSEN, 1958 ; (2). KINTER et DIAMOND, 1958.

le cas de minéraux non gonflants).

3.2. *Méthode au glycol*⁽¹⁾. Dans un dessiccateur à vide, l'échantillon est placé sous vide (0,02 mm de Hg) pendant plusieurs heures et au-dessus d'anhydride phosphorique. Le poids constant est atteint au bout de 16 à 20 heures. On humecte alors le sol avec 1 ml d'éthylène-glycol et on le replace dans le dessiccateur à vide au-dessus de chlorure de calcium et glycol. La surface spécifique est obtenue à l'aide de la formule :

$$A = \frac{W_g}{W_s \times 0,00031}$$

où A = surface en m²/g

W_g = poids de glycol retenu

W_s = poids de l'échantillon sec

4. *Fixation de colorant : l'ortho-phénanthroline*⁽²⁾. Les argiles fixent l'o-phénanthroline. On agite l'échantillon avec le réactif et on dose la partie non fixée par du fer réduit à l'hydroxylamine. La quantité d'o-phénanthroline fixée permet le calcul de la surface spécifique à l'aide de la formule :

$$A = M \times 3,61$$

où A est la surface en m²/g

M est la quantité de phénanthroline adsorbée exprimée en millimoles/100g.

La technique de NELSEN-EGGERTSEN paraît donner d'excellents résultats et est facile à mettre en oeuvre. Toutefois, bien d'autres sont possibles qu'il n'est pas possible de présenter ici. Elles font appel à des principes variés basés sur la granulométrie⁽³⁾, l'utili-

(1). Méthode de HENDRICKS et DYAL, 1950 modifiée par BOWER et GOERTZEN, 1959 ; HEILMAN et al. 1965, préconisent l'emploi de l'éther monoéthylique de l'éthylène-glycol ; (2). LAWRIE, 1961 ; (3). PURI et MURARI, 1953.

sation d'un agent tensioactif⁽¹⁾, le bleu de méthylène⁽²⁾.

Rôle des sesquioxydes de fer. Ces constituants sont considérés comme responsables d'une partie de la surface spécifique. GREENLAND et OADES⁽³⁾ ont mesuré cette surface avant et après déferrification et ont constaté une diminution. Ils ont proposé la formule suivante permettant de relier la surface spécifique aux sesquioxydes :

$$A = \frac{1}{W_{Fe}} [S_0 - S_R (1 - W_{Fe})]$$

où S_0 = surface spécifique mesurée à l'azote

S_R = surface de l'argile résiduelle après déferrification à DCB

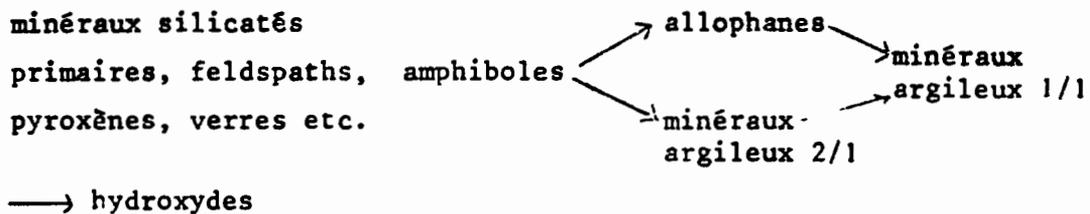
W_{Fe} = teneur à sesquioxydes de fer (DCB) par gramme d'argile

A = surface spécifique due aux sesquioxydes de fer.

QUELQUES VALEURS DE LA SURFACE SPECIFIQUE par rapport à l'AZOTE BET en m^2/g .

La surface spécifique est importante dans la connaissance de l'acquisition de la charge d'un sol, et varie au cours de son évolution.

En effet, dans de nombreuses séquences d'altération des sols, en zone intertropicale comme en zone tempérée, on passe par une ou plusieurs des étapes possibles suivantes :



(1). R. et J. DARMOIS, 1972 ; (2). HANG et BRINDLEY, 1970 ;
(3). GREENLAND et OADES, 1968.

Tout d'abord, la surface développée devient très forte avec l'apparition de smectites et allophanes puis elle tend à diminuer considérablement avec l'apparition des kandites, hydroxydes et oxydes. On voit apparaître simultanément, pour les minéraux 2/1 une charge permanente importante qui va disparaître à son tour. L'aluminium qui était à la coordinence 4 va passer à la coordinence 6 (cf. Tableau 6.D)

7. LE TEST AU FLUORURE DE SODIUM.

Les produits amorphes ou faiblement cristallisés aluminosilicatés comme les allophanes, l'imogolite, certains hydroxydes, développent avec le fluorure de sodium NaF une alcalinité d'échange matérialisée par une augmentation rapide du pH. Celle-ci peut être reconnue par le changement de couleur de la phénolphtaléine. Cette réaction a été mise en évidence par EGAWA et al.⁽¹⁾, et popularisée par la suite sous forme de test par FIELDS et PERROTT⁽²⁾. BRYDON et DAY⁽³⁾ ont montré quelles étaient les limites du test.

a). Certains OH liés aux *produits alumineux* ou *aluminosilicatés* sont facilement déplaçables par F⁻.



Les ions OH⁻ ainsi libérés vont faire monter le pH qui atteint rapidement 9,5 à 11,0, ce qu'on peut mettre facilement en évidence.

b). *Le test de FIELDS et PERROTT.* Une petite parcelle (moins d'un g. peut suffire) est placée sur un fragment de papier filtre sans cendres imprégné au préalable de phénolphtaléine. On verse goutte à goutte sur l'échantillon une solution de fluorure de sodium M. Cette solution imprègne le sol puis le papier filtre. Si des ions OH⁻ sont libérés, le papier prend très rapidement une teinte violette.

Au laboratoire, 1g de sol est mis en présence de 50 ml de solution de fluorure de sodium M et la mesure du pH est effectuée au bout d'une heure. En cas de présence de silicates d'alumine amorphes on obtient un pH de 10 à 11.

(1). EGAWA et al., 1960 ; (2). FIELDS et PERROTT, 1966 ;
 (3). BRYDON et DAY, 1969.

c). BRYDON et DAY ont montré que divers autres constituants pouvaient faire monter le pH, entre autres les hydroxydes d'aluminium non ou mal cristallisés, certains carbonates, les horizons d'accumulation des podzols, tandis que l'abondance de la matière organique peut masquer la réaction du fluorure de sodium avec les substances amorphes.

Quoiqu'il en soit de ces restrictions, le test au fluorure de sodium est extrêmement utile et permet d'orienter très valablement la recherche et l'identification des andosols.

8. LES DENSITES APPARENTE ET REELLE.

La *Densité Apparente* $D_A^{(1)}$ d'un sol est une mesure de terrain qu'il est important d'effectuer pour la caractérisation des différents horizons d'un sol. Les valeurs obtenues présentent le plus grand intérêt dans l'identification de sols particuliers comme les andosols.

On mesure un volume connu V de sol qui comprend le volume réel de la matière solide et celui occupé par l'air et l'eau. On sèche et pèse ^(P) le volume de terre prélevé. La densité D_A est donnée par $D_A = \frac{P}{V}$.

Méthode au cylindre. A l'aide d'un cylindre métallique, à bord tranchant, on prélève un volume connu de sol. Les dimensions les meilleures sont comprises entre 100 et 1000 ml. L'enfoncement du cylindre doit être fait de manière à ce que celui-ci se produise le plus régulièrement possible, à l'aide d'un "casque".

Méthode au sable. On creuse une cavité de dimension variable (100 à 1000 ml) ; on sèche et pèse la terre extraite.

La cavité ainsi créée est remplie avec du sable calibré dont on mesure le volume à l'aide d'une éprouvette placée au-dessus de la cavité.

Méthode à la membrane. On creuse une cavité de dimension convenable et on recueille le sol qu'on sèche et pèse.

On place dans la cavité une membrane de caoutchouc mince qui épouse très étroitement la forme de la cavité créée. On remplit cette cavité d'eau que l'on mesure à l'aide d'une éprouvette spéciale graduée.

(1). BLACK t. 1, 1965 ; AUDRY et al, 1973

La *Densité Réelle* D_R s'obtient par une mesure à l'aide d'un pycnomètre. Le sol doit être séché et introduit dans le pycnomètre (environ 15 g). On doit effectuer successivement quatre pesées :

Pycnomètre vide, pycnomètre + terre, pycnomètre + terre + eau (jusqu'au trait de repère). De ces pesées, on déduit le poids et le volume exacts de l'échantillon.

En possession de D_A et D_R on peut calculer la porosité totale

$$P = 1 - \frac{D_A}{D_R}$$

RESULTATS.

Les densités apparentes des sols sont généralement comprises entre 1,1 et 1,8. Par contre, les andosols ont une densité apparente inférieure à 0,85. Les sols à densité apparente élevée sont ceux qui renferment des quantités importantes d'oxydes ou hydroxydes de fer. La plupart des autres sols ont des densités apparentes intermédiaires et non caractéristiques.

9. LES SELS - MESURE DE LA CONDUCTIVITE ; ACTION DES ACIDES FORTS.

Les Sels constituent un ensemble de constituants des sols dont une des caractéristiques essentielle est d'être diversement soluble dans l'eau, ou dans des réactifs alcalins ou acides et de se dissocier en cations et anions. Ces sels sont en nombre très important dans la nature (cf. Chapitre 3). En fait, dans les sols, il n'est pas nécessaire de les identifier tous complètement avec précision.

Dans la connaissance des sels, il est utile d'évaluer rapidement l'ensemble des sels facilement solubles, certains d'entre eux ayant des effets néfastes et sur la structure des sols et sur le développement des végétaux. Il est dans ce cas impossible de séparer les sels les uns des autres et souvent difficile d'apparier avec exactitude les cations aux anions. On détermine alors l'ensemble des anions et des cations.

Extraction globale des sels solubles. Une technique, mise au point au laboratoire de Riverside, Californie⁽¹⁾, est à peu près universellement adoptée. C'est la technique de *la pâte saturée*.

Trois à quatre cents grammes de sol sont placées dans un bœcher droit de 1 litre. On leur ajoute peu à peu, de l'eau et on mélange le sol et l'eau à l'aide d'une spatule. On ajoute de l'eau jusqu'à ce que : a) la pâte n'adhère plus à la spatule et se sépare facilement de celle-ci ; b) l'on voie apparaître, à la surface de la pâte, un film d'eau brillant.

Cet état de la pâte est facilement reconnaissable avec un minimum d'habitude. La pâte saturée ne comporte qu'une quantité d'eau

(1). RICHARDS, 1957.

assez modeste, par rapport au poids de sol nécessaire. Elle implique donc de disposer d'une réserve importante d'échantillons.

Obtention de la solution. La pâte doit être extraite dans un entonnoir Buchner sous le vide d'une trompe à eau. La solution recueillie dans la fiole conique servira à un ensemble de mesures destinées à caractériser les sels du sol.

Conductivité électrique ou CE. Cette mesure est effectuée à l'aide d'un conductimètre⁽¹⁾ (une grande variété existe dans le commerce). La conductivité augmente avec la teneur en sels ; elle s'exprime en millimhos ou millisiemens.

On rappelle qu'un sol était considéré comme "salin" si la solution dépassait 4 mS. Actuellement, cette limite a été portée à 8 mS.

RICHARDS a montré qu'il existait une relation entre la mesure de la conductivité électrique CE et la somme des ions présents exprimés en milliéquivalents (Fig. 6.4.). Ce graphique permet donc d'avoir très rapidement la charge ionique présente dans un sol.

Sur un périmètre d'irrigation, une extraction de sels solubles par la technique de la pâte saturée, suivie de la mesure de la conductivité électrique CE, peut fournir très rapidement des données fort utiles pour la conduite de l'irrigation dans le périmètre. Toutefois, il ne faut pas perdre de vue que la relation CE/conc.mé/l établie par RICHARDS, pour intéressante qu'elle soit, n'est pas universelle. Elle est fonction de la nature et de la proportion relative des sels dans un bassin déterminé. Il est donc essentiel d'établir, pour chaque zone étudiée, la droite de référence qui ne coïncide pas forcément avec celle donnée ici.

(1). Basé sur l'emploi d'un pont de Wheatstone.

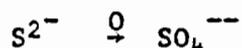
Action des acides forts. Un certain nombre de sels, primaires ou secondaires, présents dans les sols, réagissent à l'action des acides forts. Il s'agit des carbonates qui font effervescence par suite du dégagement de gaz carbonique. On rappelle brièvement que les carbonates suivants peuvent être ainsi reconnus carbonates de calcium (calcite et aragonite), de magnésium (giobertite) ; de calcium et magnésium (dolomite)⁽¹⁾ et les divers carbonates et/ou bicarbonates de sodium (cf. Chapitre 3).

(1). La présence de carbonate de magnésium se traduit par une effervescence, à froid, beaucoup moins vive qu'avec le carbonate de calcium seul.

10. MESURE DU pH.

Cette mesure est effectuée systématiquement sur la plupart des sols. Les valeurs habituellement obtenues entre pH 5,0 et 8,5 ne donnent pas d'indications particulières sur les constituants des sols. Par contre, certaines valeurs extrêmes très acides ou très alcalines donnent de telles informations.

Les pH très acides. (4,0 à 2,0 et parfois moins) sont obtenus dans les sols de régions côtières basses, périodiquement envahies et occupées par la mer, ou bien drainées en vue de leur mise en culture. Il s'agit dans ce cas d'oxydation d'ion sulfuré en ion sulfurique, avec acide sulfurique libre.



Des pH moins acides (< 5,0), sans présence d'acide sulfurique, s'accompagnent toujours d'aluminium échangeable, dans le cas de sols minéraux.

Les pH très alcalins. (> 8,5) correspondent à la présence de sels d'acides faibles et de bases fortes, comme les bicarbonates et carbonates de sodium. De tels pH très élevés sont souvent accompagnés de constituants particuliers comme les minéraux argileux en lattes (attapulgite, sépiolite) ou encore des zéolites (analcime, philipsite).

Valeur Δ pH. La différence entre le pH/H₂O et le pH/KCl N est une donnée qui permet d'orienter l'identification des constituants minéraux. Dans la majorité des cas, la valeur Δ pH (pH/KCl - pH/H₂O) est négative. Le sol est caractérisé par l'existence de charges négatives neutralisées par des charges positives, fournies par des cations mono- (sodium, potassium) ou bivalents (magnésium, calcium) ou encore trivalents (aluminium).

Dans un certain nombre de cas, peu nombreux, la valeur de Δ pH est positive. Ceci signifie qu'il existe des charges positives dues à l'abondance d'oxydes et hydroxydes. C'est le cas en particulier des sols ferritiques de Nouvelle Calédonie et de Cuba.

On peut présenter ici quelques cas particuliers (Tableau 6.E).

Sol A. Les teneurs en argile atteignent 50 à 60%. Il s'agit de kaolinite avec de petites quantités de matériaux amorphes. Les Δ pH sont faibles ainsi que les quantités d'aluminium échangeables. Ces résultats indiquent qu'il s'agit de sols contenant des produits à charge variable⁽¹⁾ dominants.

Sol B. Les teneurs en argile sont élevées mais de nature montmorillonitique. Le Δ pH est supérieur à 1.0, négatif, mais l'aluminium échangeable est important. Ces résultats indiquent qu'il s'agit de sols à minéraux à charge permanente⁽¹⁾.

Sol C. Les teneurs en argile sont élevées. Les teneurs en oxydes de fer dépassent 50%. L'aluminium échangeable est
On en déduit l'abondance des charges variables.

(1). Les charges variables et permanentes sont définies au chapitre II.

11. LES TENEURS EN EAU DES SOLS.

Les teneurs en eau des sols sont susceptibles de donner des indications intéressantes sur la présence de certains constituants, comme les produits amorphes. C'est essentiellement la quantité d'eau après application d'une tension de 16 kg/cm^2 (ou pF 4,2 ou de 15 bars) qu'il est utile de mesurer. Au-dessous de 100% d'eau, on peut avoir affaire à diverses catégories de sols ; mais de 100 à 300%, on a de fortes probabilités d'être en présence de produits amorphes (andosols). De plus, cette mesure doit être effectuée sur un échantillon ayant conservé son humidité naturelle.

La *réhydratation* du sol est également utile à connaître. Un andosol desséché à 105° ne récupère pas la totalité de son humidité initiale. La différence d'eau fixée à 15 bars avant et après dessiccation, est supérieure à 35% pour un andosol (COLMET-DAAGE et al.⁽¹⁾).

COMBEAU⁽²⁾ a étudié la valeur de la teneur en eau à pF 4,2 en fonction de la teneur en argile pour un certain nombre de types de sols tropicaux (Fig.6.5). Les sols étudiés, qui se distinguent très nettement les uns des autres par la nature de leurs minéraux argileux, s'alignent sur des droites différentes. On peut donc, une fois déterminés les constituants, dans une région donnée, identifier les sols sans difficulté majeure, par cette méthode.

(1). COLMET-DAAGE et al., 1967-1969 ; (2). COMBEAU, 1960.

12. CONCLUSIONS.

Dans ce chapitre, le sol a été examiné par un certain nombre de méthodes qualifiées de globales. On s'adresse à l'ensemble du sol, sans tenter de le fractionner ; les résultats qualitatifs et quantitatifs ne permettent pas, d'une manière générale, d'identifier tous les constituants minéraux. Toutefois, ils permettent d'orienter très valablement les déterminations à effectuer ultérieurement. Cependant, la présence ou l'absence de certains constituants particuliers peut être établie de manière quasi-certaine.

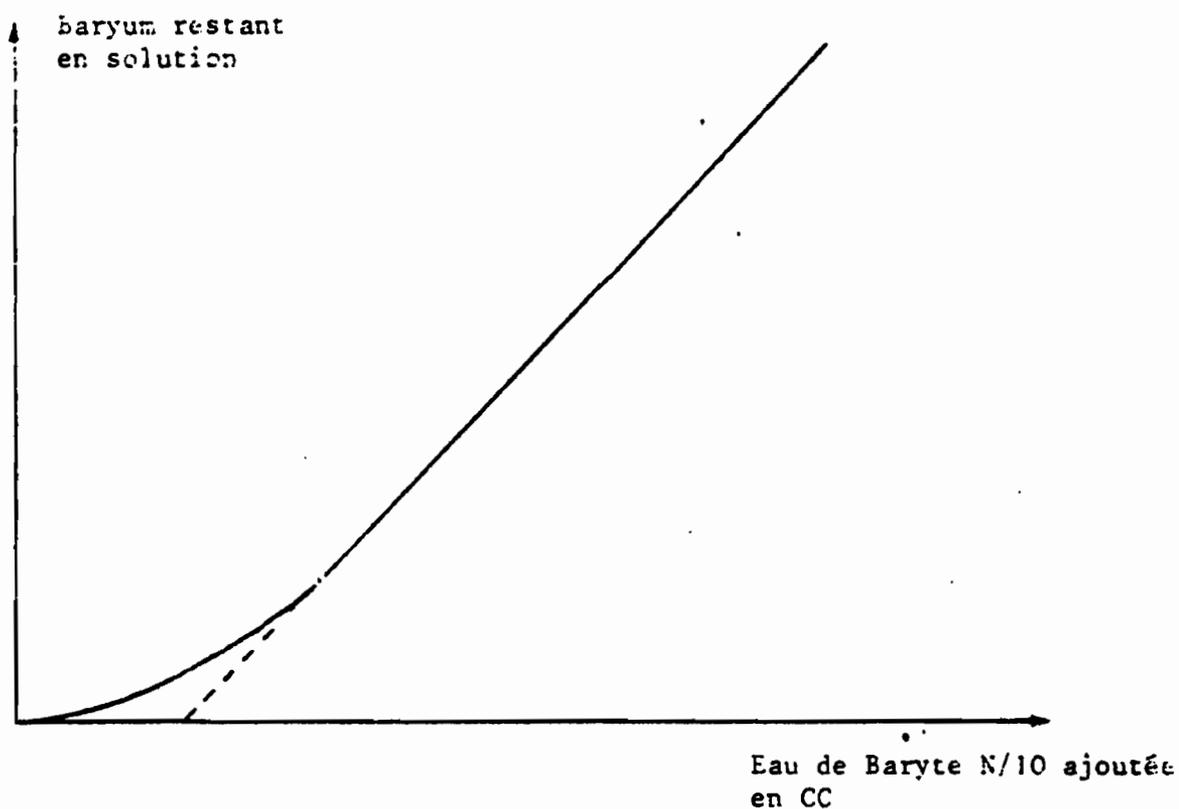


Fig. 6.1. Détermination graphique de la capacité d'échange de cations par la méthode de Hissink 1922 et suiv.

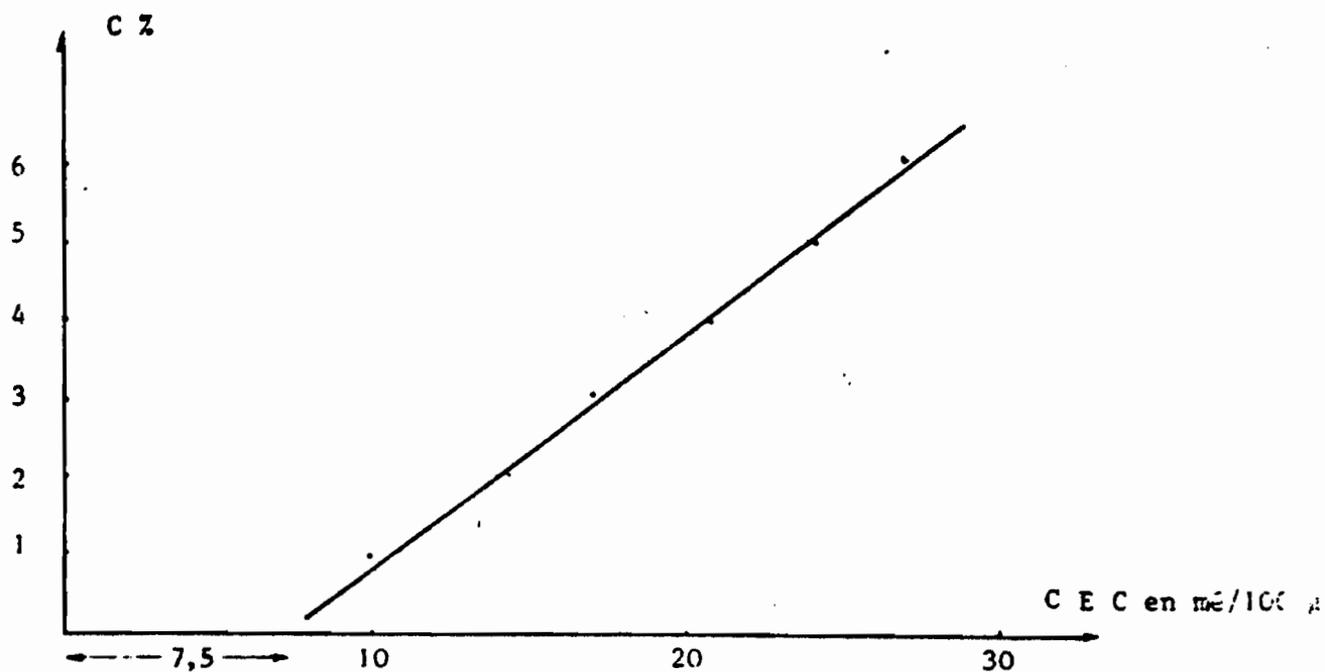


Fig. 6.2. Détermination graphique de la capacité d'échange de cations dans un profil, pour avoir la CEC de la partie minérale du sol. (BENNEMA, 1966).

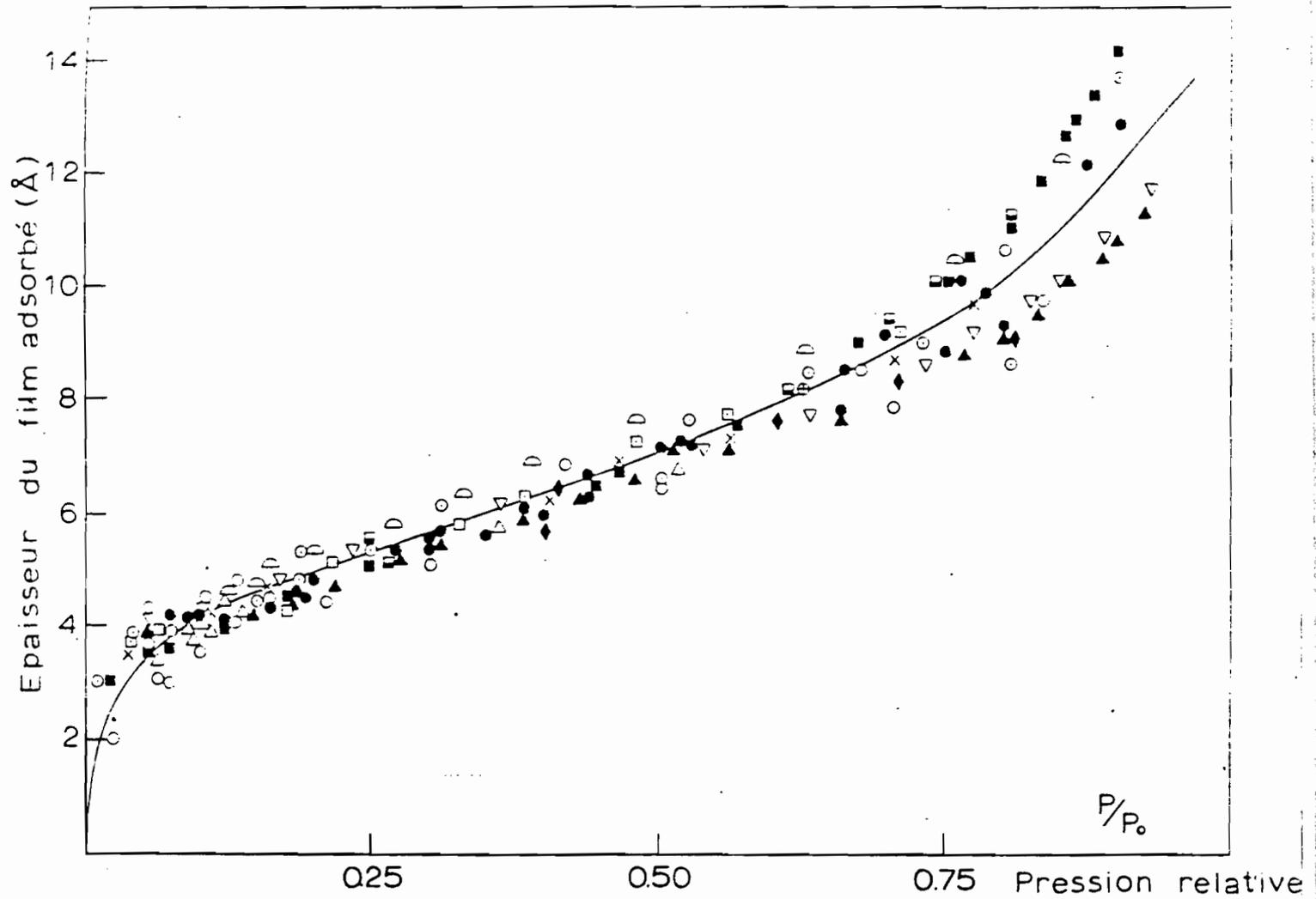


Fig. 6.3. Adsorption de l'azote par différents solides (épaisseur moyenne de la couche en Å en fonction de la pression relative). FRIPIAT, CHAUSSIDON, GELLI, 1971.

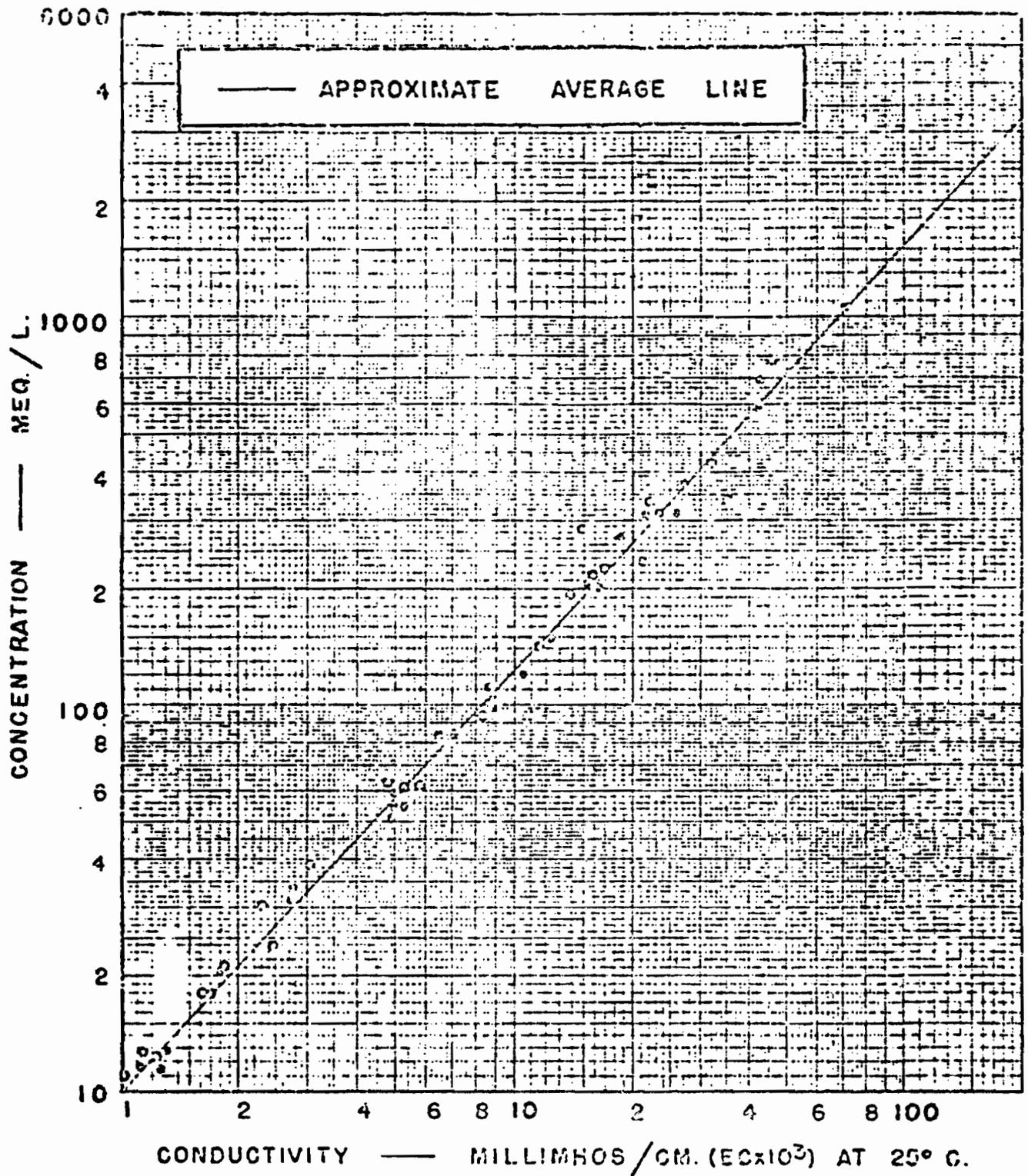


Fig. 6.4 - Relation entre la conductivité et la concentration des extraits de pâte saturée (RICHARDS, 1957).

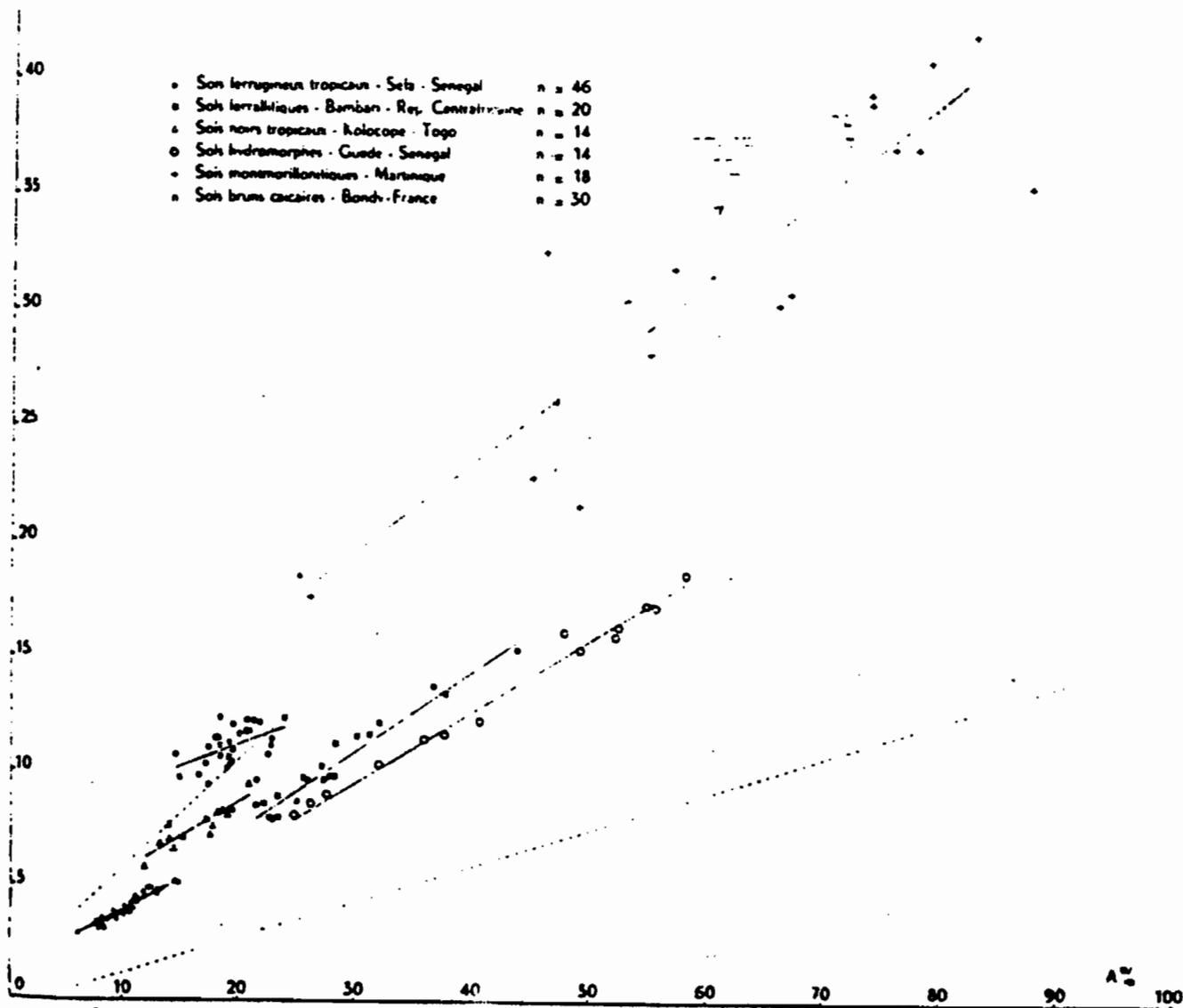


Fig. 6.5. Relations entre l'humidité à pF 4,2 et la teneur du sol en éléments fins (0-2 μ). COMBEAU, 1960.

Total chemical composition of fine earth and clay fractions

Sample No	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	Ign. loss
Fine earth (<2 mm):											
66	66.2	6.1	1.0	0.01	0.04	0.25	0.35	0.63	0.60	0.02	3.1
67	61.7	7.9	3.2	0.01	0.13	0.24	0.25	0.56	0.90	0.02	3.6
68	80.0	10.7	3.3	0.02	0.21	0.25	0.25	1.09	0.99	0.02	4.4
69	76.5	10.0	4.6	0.01	0.22	0.21	0.24	1.01	0.90	0.02	4.2
70	77.2	12.3	4.5	0.01	0.24	0.24	0.24	1.10	0.99	0.02	4.8
71	72.6	13.7	5.0	0.01	0.34	0.31	0.26	1.35	0.99	0.02	5.2
72	71.6	14.6	5.6	0.02	0.41	0.41	0.25	1.31	0.96	0.02	5.5
73	70.5	14.8	nd	0.03	0.44	0.50	0.32	1.3	0.96	0.01	5.6
74	71.7	14.2	4.7	0.11	0.51	0.65	0.50	1.6	0.96	0.01	5.0
Clay fraction (<2 μm):											
66	45.7	25.3	7.5	0.00	0.89	0.03	0.24	2.07	1.21	0.13	10.1
67	46.6	26.6	8.5	0.00	0.87	0.03	0.22	2.07	1.19	0.09	10.2
68	48.0	29.0	7.5	0.00	0.82	0.02	0.21	2.13	1.22	0.07	9.9
69	47.6	26.6	6.0	0.00	0.81	0.03	0.23	2.13	1.15	0.06	10.1
70	49.5	29.2	6.7	0.00	0.81	0.03	0.22	2.19	1.20	0.05	9.9
71	46.6	29.1	6.7	0.00	0.64	0.03	0.24	2.10	1.16	0.05	10.2
72	48.3	26.5	6.9	0.00	0.86	0.03	0.22	2.20	1.15	0.04	10.2
73	48.2	25.1	7.6	0.00	0.91	0.03	0.21	2.09	1.14	0.06	10.3
74	48.4	26.8	6.4	0.00	0.94	0.02	0.22	2.10	1.10	0.06	10.3

Tableau 6 A. Analyses totales de terres fines et d'argiles. in Brammer et Prinkman, Geoderma, 1977.

Total chemical composition of soils, % of ignited sample

Depth, cm	Ignition losses	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	MnO	Molecular ratios		
								SiO ₂ /Fe ₂ O ₃	SiO ₂ /Al ₂ O ₃	SiO ₂ /R ₂ O ₃
Profile 1										
5-15	24.56	63.87	9.68	20.59	1.01	4.76	0.21	17.14	3.26	4.03
15-25	19.23	56.68	11.25	23.74	0.70	2.06	0.20	14.20	4.26	3.25
25-39	15.90	59.74	10.90	23.75	0.64	2.34	0.09	14.63	4.27	3.30
61-71	12.29	59.85	12.54	22.64	0.72	2.03	0.11	12.95	4.46	3.33
117-125	15.71	53.97	12.00	29.04	0.69	2.28	0.15	11.76	3.09	2.45
Profile 2										
7-11	35.49	54.23	11.63	22.58	2.60	3.10	0.25	12.24	4.63	3.03
11-19	27.12	54.32	11.16	25.15	3.35	3.66	0.19	12.91	3.66	2.83
24-33	20.57	52.29	11.29	24.09	4.70	4.15	0.18	12.27	3.69	2.84
39-45	13.91	48.84	11.56	23.34	5.70	6.07	0.20	11.29	3.12	2.66
56-66	9.09	48.82	11.64	20.27	8.22	7.36	0.22	11.30	4.09	3.00
Profile 3										
17-23	26.14	57.89	11.65	25.53	0.82	1.78	0.16	13.22	3.81	2.96
23-33	15.55	57.35	11.64	25.32	0.74	1.57	0.16	13.08	3.70	2.88
65-76	13.42	58.37	11.56	25.13	0.64	1.60	0.23	13.50	3.95	2.86
Profile 24										
6-11	18.11	52.45	12.23	25.99	1.57	3.07	N. d.	10.45	3.07	2.37
14-21	15.44	51.24	13.75	31.53	0.90	2.20	"	9.91	2.76	2.16
23-30	13.97	50.55	13.45	31.41	1.03	2.59	"	9.87	2.73	2.14
43-55	11.65	49.00	14.38	31.30	0.94	3.02	"	9.06	2.63	2.56
97-100	11.49	48.43	14.65	34.25	0.94	1.63	"	8.43	2.30	1.81
125-135	10.23	43.33	14.63	29.42	0.91	2.30	"	8.22	2.50	1.85
Profile 34										
5-8	20.74	75.00	2.83	15.44	2.77	1.07	N. d.	62.50	8.23	7.95
8-11	15.27	71.58	4.21	18.70	2.57	0.50	"	40.00	6.32	5.45
22-25	8.52	70.55	3.92	17.89	2.30	1.30	"	36.00	7.50	5.57
33-35	6.39	65.78	4.30	24.32	2.30	1.11	"	36.33	4.54	4.04
54-62	8.71	63.11	5.65	24.15	2.56	2.11	"	27.25	4.40	3.75
68-76	6.76	61.40	6.16	23.38	2.81	1.67	"	25.50	4.00	3.40
112-122	8.24	62.05	6.59	24.58	3.07	1.48	"	27.75	4.29	3.70

Tableau 6 B. Analyses totales de terres fines in Romashkevitch. Soviet Soil Science, 1978. Noter que le total des oxydes doit être fait sans inclure la perte au feu.

	CEC en mé/100 g
1. Matières organiques humifiées	300
2. Produits minéraux amorphes ou mal cristallisés, Silice, allophanes, hydroxydes de fer et aluminium	v
3. Minéraux argileux 2/1	
Illites, chlorites	30
Vermiculites	100-130
Smectites	80-120
4. Minéraux argileux 1/1	
Kaolinites	5-15
Halloysites	10-30

Tableau 6C. Capacité d'échange de cations de quelques constituants de sol à pH=7 . v -(variable)- Les produits du S Q) sont essentiellement dépendants du pH

	Surface Spécifique en m ² /g
Matériaux amorphes	
gels alumino-siliceux, allophanes	200 - 500
Silice	100 - 600
Hydroxydes de fer ou aluminium	100 - 300
Minéraux argileux 2/1 : surfaces interne et externe	
montmorillonites	700 - 800
vermiculites	300 - 500
illites	100 - 200
Minéraux argileux 2/1 et 1/1 : surface externe	
montmorillonite	40 - 100
halloysite	40 - 50
Fire clay	20 - 50
Kaolinite	5 - 20
Hydroxydes cristallisés de fer ou aluminium	0,5 - 2
Fractions granulométriques	
Limon	< 1
sable fin	< 0,1
sable grossier	< 0,01

Tableau 6 D. Surface spécifique de quelques constituants du sol.

CHAPITRE 7

METHODES D'IDENTIFICATION DES CONSTITUANTS MINERAUX

1. INTRODUCTION.
2. SEPARATION ET DESTRUCTION DE LA MATIERE ORGANIQUE DU SOL.
3. SEPARATION DES DIFFERENTES CLASSES GRANULOMETRIQUES DU SOL.
4. L'ANALYSE THERMIQUE DES SOLS.
5. ETUDE DES CONSTITUANTS PRIMAIRES PAR MICROSCOPIE OPTIQUE.
6. MICROSCOPIE ELECTRONIQUE.
7. DIFFRACTION DES RAYONS X.
8. ABSORPTION PAR LE RAYONNEMENT INFRAROUGE.
9. CONCLUSIONS.

1. INTRODUCTION : IDENTIFICATION DES CONSTITUANTS.

Les méthodes que l'on vient d'examiner ne constituent qu'une approche globale du sol. Certaines d'entre elles, comme la micromorphologie, permettent déjà l'identification de certains constituants. Les autres sont beaucoup moins spécifiques. Mais grâce à elles on peut estimer les quantités de fer, d'aluminium, de silice ; par la capacité d'échange de cations, par la surface spécifique, par le test de FIELDS et PERROTT etc., on peut avoir des indications sur le type de minéral argileux, la présence ou non de produits amorphes ou mal cristallisés.

Mais, il faut aller maintenant beaucoup plus loin et isoler les différentes fractions du sol.

La matière organique doit être extraite et/ou détruite ; différentes fractions granulométriques doivent être séparées et étudiées par des techniques appropriées qui permettent d'identifier les constituants dans chacune de ces fractions.

Une seule technique permet, sans ce fractionnement préalable, l'identification de certains constituants, c'est l'analyse thermique différentielle ou pondérale, si les teneurs en matière organique sont faibles.

Une fois les substances organiques éliminées, l'on peut procéder au fractionnement de la matière minérale et à l'étude de chaque fraction par la microscopie optique, la microscopie électronique, la diffraction des rayons X, l'absorption dans l'infrarouge. Ces techniques permettent une identification des constituants.

2. SEPARATION ET DESTRUCTION DE LA MATIERE ORGANIQUE DU SOL.

La matière organique du sol est un mélange complexe⁽¹⁾.

1 - De débris organiques peu ou pas transformés.

Ils présentent une structure organisée qui permet de reconnaître des fibres, des tissus etc. et de préciser s'ils sont d'origine végétale ou animale.

2 - De produits riches en lignine qui résistent mieux que la cellulose à la dégradation.

3 - De produits solides, colloïdaux, formés par synthèse microbienne et qui portent le nom général d'humus.

4 - De produits solubles.

En dehors des débris peu ou pas transformés, les produits organiques sont plus ou moins solidement liés à la matière minérale, par des ponts métalliques, des réactions d'additivité, des ponts hydrogènes. La séparation des différents constituants pose des problèmes pour lesquels il n'y a pas encore de solution définitive, ni générale.

A. SEPARATION DES MATIERES ORGANIQUES.

Différentes méthodes sont possibles pour séparer matières organique et minérale :

- a). Séparer les constituants organiques
- b). Dissoudre les constituants organiques
- c). Détruire les constituants organiques

(1). DUCHAUFOR, 1977.

a) - On s'adresse à des solvants organiques susceptibles de séparer les produits par densité. HENIN et TURC⁽¹⁾ préconisent un mélange bromoforme-benzène de densité 2,0 qui permet de recueillir à la surface les matières non ou peu transformées. SPRINGER⁽²⁾ utilise le bromure d'acétyle pour dissoudre la matière organique fraîche.

b) - Pour dissoudre les matières humiques, on dispose d'une large gamme de solvants minéraux ou organiques. CHAMINADE⁽³⁾ a préconisé l'oxalate d'ammonium, MANIL⁽⁴⁾ le fluorure de sodium. Cependant, c'est une combinaison ou plutôt une alternance de pyrophosphate de sodium, d'hydroxyde de sodium qui ont la faveur de très nombreux auteurs comme DUCHAUFOR et JAQUIN, KONONOVA, TIURIN⁽⁵⁾ etc. On rappelle qu'aux laboratoires des S.S.C. de l'ORSTOM à Bondy (DABIN et THOMANN)⁽⁶⁾

- l'acide phosphorique (H_3PO_4 , 2M) permet d'extraire les acides fulviques libres.

- le pyrophosphate de sodium ($Na_2P_2O_7$ à pH 9,8) puis la soude (NaOH 0,1N) extraient les acides fulviques et humiques combinés à la matière minérale. On sépare les acides humiques par précipitation à l'aide d'un acide (H_2SO_4 à pH 1), tandis que les acides fulviques restent en solution. On sépare enfin les acides humiques en acides gris et bruns par électrophorèse⁽⁷⁾.

L'humine est la fraction résiduelle non extractible.

On a suggéré encore de dissoudre la fraction humifiée par des solutions organiques généralement mixtes. Pour FARRINGTON et al⁽⁸⁾ on traite le sol par de la soude 0,5 N dans un mélange de méthanol et benzène. Pour de LANGE⁽⁹⁾ on se sert d'un mélange de sulfure de carbone

(1). HENIN et TURC, 1950 ; (2). SPRINGER, 1952 ; (3). CHAMINADE, 1946 ; (4). MANIL, 1961 ; (5). DUCHAUFOR et JAQUIN, 1964 ; KONONOVA, 1966 ; TIURIN, 1951 ; (6). DABIN et THOMANN, 1970 ; (7). DUCHAUFOR et JAQUIN, 1966 ; (8). FARRINGTON et QUINN, 1971 ; (9). DE LANGE, 1976.

et éthanol.

c) - Tous ces réactifs minéraux et/ou organiques n'aboutissent qu'à un fractionnement de la partie humifiée de la matière organique. Il en subsiste toujours une partie importante liée à la matière minérale. C'est pourquoi, on a préconisé de *détruire*⁽¹⁾ cette matière organique à l'aide d'un oxydant énergétique.

Celui auquel on s'adresse le plus fréquemment est l'eau oxygénée (H_2O_2). Plusieurs additions de ce réactif sont presque toujours nécessaires pour obtenir une destruction souvent incomplète de la matière organique. On peut suivre cette destruction en constatant la disparition graduelle de la couleur sombre. Celle-ci n'est pas toujours facile à réaliser et on a constaté les inconvénients suivants liés à l'emploi d'eau oxygénée :

- certains minéraux argileux 2/1 sont partiellement détruits, en raison de chutes du pH.
- il se forme des oxalates secondaires, qu'on peut mettre en évidence par analyse thermique.
- l'eau oxygénée contenant des phosphates comme stabilisants, il y a formation de phosphates secondaires.
- il y a formation de mousses qui nécessitent une surveillance de tous les instants.

Enfin, la matière organique n'est pas toujours convenablement détruite. La destruction de celle d'un andosol ou d'un vertisol est toujours difficile à réaliser.

Pour pallier les inconvénients de l'eau oxygénée, on a proposé un *calcinateur à plasma d'oxygène* produit, à basse pression à débit constant et par application d'un champ à haute fréquence, dans les conduits d'amenée de l'oxygène⁽²⁾. Ce plasma est capable d'oxyder la

(1). GORSUCH, 1970.; (2). STALJANSENS, MARCOEN, FABRY et RASSEL, 1975; VAN LANGEVELD, VAN DER GAAST et EISMA, 1978, préconisent différents calcinateurs de Tracerlab.

matière organique du sol.

L'échantillon doit être traité sous vide (1 mm de Hg) et lyophilisé pour éviter le broyage et obtenir une poudre fine.

Cette méthode ne modifie pas les diagrammes X des minéraux argileux et ne provoque pas la formation d'oxalates ni de nitrates.

On a proposé d'autres oxydants pour détruire la matière organique, parmi lesquels, on peut citer :

- l'eau de brome (MITCHEL et SMITH)⁽¹⁾
- l'hypobromite de sodium (BOURGET et TANNER ou TROELL)⁽²⁾
- le permanganate de potassium à 0,1% (DUMMLER et SCHROEDER)⁽³⁾
- l'hypochlorite de sodium (ANDERSON, LAVKULICH et WIENS)⁽⁴⁾

Au cours de la comparaison de différentes techniques, VAN LANGEVELD et al⁽⁵⁾ ont trouvé que l'eau de brome fournissait les meilleurs résultats.

La détermination quantitative de la matière organique totale du sol fait appel à des techniques encore plus brutales que les précédentes, en particulier par oxydation. Mais, cette fois, la matière minérale est une grande partie modifiée.

B. DOSAGE DE LA MATIERE ORGANIQUE.

Ce dosage est une des opérations de routine effectuée sur les sols.

Pendant longtemps, on a préconisé de déterminer la matière organique du sol par calcination sur un bec Méker. Ceci peut être valable quand il y a beaucoup de matière organique et peu d'argile ou de carbonates. Mais, il y a beaucoup de substances qui fixent des quan-

(1). MITCHEL et SMITH, 1974 ; (2). BOURGET et TANNER, 1953 ; TROELL, 1976 ; (3). DUMMLER et SCHROEDER, 1965 ; (4). ANDERSON, 1963 ; LAVKULICH et WIENS, 1970 ; (5). VAN LANGEVELD, VAN DER GAAST et EISMA, 1978.

tités d'eau hygroscopique ou qui perdent du poids par chauffage à haute température (à partir de 350°). DEAN⁽¹⁾ a préconisé de chauffer l'échantillon à 550° pour avoir la matière organique mais cette détermination n'est valable qu'en l'absence d'argile.

Dans la pratique courante des laboratoires, on se tourne vers des méthodes chimiques. La matière organique est traitée par un oxydant énergétique. Le milieu est plus dilué suivant la méthode de WALKLEY BLACK⁽²⁾, plus concentré suivant celle de ANNE⁽³⁾ qui fait appel à du bichromate de potassium solide. L'excès de bichromate ajouté est titré en retour par une solution du sulfate ferreux ammoniacal (sel de Mohr) ou bien par colométrie du sel chromique vert formé.

On peut également brûler en atmosphère d'oxygène la matière organique et recueillir le gaz carbonique formé. On peut évaluer ce gaz carbonique par coulométrie⁽⁴⁾ ou le fixer sur de la potasse suivant la technique habituelle de l'analyse centésimale des corps organiques. Il va de soi que dans ce cas, l'échantillon devra être débarrassé des carbonates.

Le chiffre de carbone est à multiplier par 1,724 pour avoir la teneur en matière organique. Ces teneurs sont très variables. Dans les zones arides, on a moins de 1% ; dans certains marais 80 à 90%. Les teneurs se situent généralement entre 2 et 6% en surface (0 à 10 cm). Il est hasardeux d'établir une corrélation entre la couleur du sol et sa teneur en matière organique. Un vertisol très noir peut contenir moins de 2%, tandis qu'un sol rouge pourra contenir 5% de matière organique.

(1). DEAN, 1974 ; (2). WALKLEY 1935 , BLACK 1965 ; (3). ANNE, 1945 ;
(4). CF. Chapitre 5.

3. SEPARATION DES DIFFERENTES CLASSES GRANULOMETRIQUES DU SOL.

Cette séparation est nécessaire pour connaître les différentes classes granulométriques du sol en vue de le situer dans un triangle des textures. Elle est également utile pour séparer et obtenir des fractions qui seront étudiées par la suite. Ces fractions peuvent être les sables en vue de la détermination des minéraux primaires, les limons et les argiles en vue de l'étude des minéraux secondaires.

DETERMINATION DES CLASSES GRANULOMETRIQUES.

Celle-ci passe par l'analyse mécanique⁽¹⁾. De nombreuses techniques ont été proposées par le passé, faisant appel à des principes variés. De toutes les méthodes proposées, celle qui fait appel à la pipette de Robinson munie d'un robinet à trois voies et fixée sur un support, est la plus généralement employée.

Après destruction de la matière organique comme indiqué précédemment, on procède à l'enlèvement des sels. Les sels très solubles et le gypse sont éliminés après dilution et lavage sur filtre. Pour le carbonate de calcium on propose de traiter l'échantillon dans le bécher où a été effectuée l'attaque à l'eau oxygénée par une solution d'acétate de sodium tamponnée à pH 5⁽²⁾. Après élimination des sels, on procédera à la dispersion.

La dispersion s'effectue à l'aide de pyrophosphate de sodium ou d'hexamétaphosphate de sodium, suivie d'agitation par retournement (à l'aide d'un agitateur mécanique) pendant une dizaine d'heures. L'échantillon est alors transvasé dans une allonge où auront lieu les prélèvements à une profondeur de 10 cm, aux temps correspondant à argile + limon et argile. Les parties aliquotes ainsi prélevées sont évaporées dans une capsule de porcelaine pour avoir argile + limon et argile. Les sables totaux sont obtenus après siphonnage de la tota-

(1). GESSNER, 1936, donne les principes de diverses techniques.

(2). ALEXIADES et JACKSON, 1966.

lité de la suspension contenant l'argile et le limon. Ils sont transvasés dans une capsule, séchés et pesés. Les sables fins sont séparés des sables grossiers par tamisage.

Il est d'usage de séparer le limon en deux fractions limon fin (20 à 50 μ) et limon grossier (50 à 200 μ). On procède à un pipetage au temps voulu pour avoir argile + limon fin.

Les différentes fractions sont calculées en défalquant la matière organique et l'eau hygroscopique. Les valeurs de A, LF et LG, SF et SG calculées sur le sol sans matière organique et séchées à 105° sont prêtes à être utilisées dans un triangle de texture.

OBTENTION DE FRACTIONS FINES POUR ANALYSE.

Dans le but d'extraire des fractions argile ou limon en vue de l'analyse (chimique ou par diffraction des rayons X, ou par DTA), il est recommandé d'opérer différemment par ROBERT et TESSIER⁽¹⁾. Ces auteurs préconisent de détruire la matière organique par l'eau oxygénée et de disperser avec de la soude N (en ne dépassant pas pH 9,0) après avoir saturé le sol en sodium avec du chlorure de sodium N/10. Les dispersants phosphatés de l'analyse mécanique habituels sont à éviter car ils déterminent des surcharges.

Après une agitation mécanique de 4 heures on siphonne après sédimentation suivant les hauteurs correspondant à la loi de Stokes. La suspension est neutralisée par l'acide chlorhydrique et floculée avec du chlorure de magnésium N.

Après extraction de la fraction argile, on extrait les limons en siphonnant suivant les temps requis. Les sables sont obtenus par tamisage : sous l'eau pour la fraction 20 - 50 μ , à sec pour les fractions supérieures à 50 μ .

(1). ROBERT et TESSIER, 1974.

Pour les sols calcaires, on procède à une décarbonatation préalable par un acide dilué ou une solution tampon.

CAS PARTICULIER DES SOLS RICHES EN SESQUIOXYDES.

Certains sols riches en sesquioxydes de fer et aluminium s'avèrent difficiles à disperser, à l'aide des techniques indiquées précédemment. Il existe des pseudo-sables ou pseudo-limons rebelles aux dispersants habituels. On peut très facilement se rendre compte de leur présence :

a). Au moment de l'évacuation des suspensions contenant les fractions $< 20\mu$ on s'aperçoit que les "sables" restent colorés en rouge ou jaune. On ne voit pas les minéraux tels que quartz, magnétite etc. qui composent les fractions $> 20\mu$.

b). Au toucher du résidu humide, on s'aperçoit immédiatement qu'une quantité notable d'argile et/ou de limon adhère encore aux sables.

On peut alors procéder à une (ou plusieurs) autre dispersion dans l'espoir d'obtenir davantage d'argile et même d'épuiser cette fraction. Cette manière de faire n'est pas assurée de succès.

On recommande de procéder à un traitement aux ultrasons⁽¹⁾. Ce traitement a pour effet d'augmenter nettement la fraction argile aux dépens des limons et des sables et de bien nettoyer ces derniers.

Dans la fraction sableuse, il est toujours possible de trouver des minéraux secondaires (kaolinite, gibbsite, goethite, hématite etc.) dans de petites concrétions ou nodules, qu'il est naturellement impossible de détruire par dispersion ou traitement ultra-sonique.

Par ailleurs, on peut toujours trouver du quartz très fin dans les fractions limon et argile ce qui limite la valeur des analyses effectuées avec des moyens brutaux.

(1). WATSON, 1971 ; EDWARDS et BREMMER, 1967 ; BONFILS, DUPUIS, 1969.

4. L'ANALYSE THERMIQUE DES SOLS⁽¹⁾.

Ce type d'analyse peut s'effectuer directement sur un sol pauvre en matière organique ou sur une fraction granulométrique. Il va de soi que la prise en compte de quantités, même faibles, de matières organiques doit être faite.

Cette analyse étudie le comportement d'un échantillon soumis à l'action de la chaleur de manière croissante et régulière. Il se produit alors deux types de transformations : des réactions exo- ou endothermiques résultant de modifications des constituants, des pertes de poids résultant du départ de constituants volatils. Les températures auxquelles se produisent ces réactions et ces pertes de poids, l'importance de celles-ci permettent d'identifier certains constituants et de déterminer leurs quantités. Deux techniques sont disponibles : l'analyse thermique différentielle, l'analyse thermo-pondérale.

ANALYSE THERMIQUE DIFFERENTIELLE.

Par cette technique on étudie la différence de température entre un échantillon et un matériau de référence lorsqu'ils sont chauffés tous deux suivant la même élévation de température contrôlée.

Si l'échantillon subit un changement d'état au cours de chauffage, il apparaît une différence de température avec le matériau de référence. Cette différence de température Δt est enregistrée : Δt en ordonnée et t en abscisse.

Si l'échantillon est le siège d'un dégagement de chaleur, Δt est positif et se traduit par un pic, correspondant à une *réaction exothermique*. Si l'échantillon est le siège d'une absorption de chaleur, Δt est négatif et se traduit, par un pic dirigé en sens inverse, correspondant à une *réaction endothermique*.

(1). cf. en particulier Mc KENZIE, 1970, SMOTHERS et YA CHANG, 1966, BARSHAD, 1965 ; SKUMATZ-KLOSS, 1974.

La portion de la courbe pour laquelle Δt est nulle est à peu près horizontale (Fig. 7.1).

Les différentes réactions endothermiques ou exothermiques se produisent à des températures déterminées et permettent l'identification. (Fig. 7.2.).

- réactions endothermiques :

Perte d'eau adsorbée	100 à 200°
Perte d'eau de constitution	
. des hydroxydes	250 à 350°
. des minéraux argileux	400 à 600°
Perte du gaz carbonique	
. des carbonates	700 à 800°

- réactions exothermiques :

. combustion de la matière organique	250 à 400°
. recristallisation de résidus alumino-silicatés	vers 900 à 1000°

Tous les matériels utilisés sont basés sur les mêmes principes. Dans le produit étudié, et le produit de référence, plongent des couples thermo-électriques reliés à des galvanomètres enregistreurs.

L'ensemble des couples et échantillon + matériau de référence, est placé dans un four dont la montée en température est régulière. Les variations de température, qui se produisent entre les couples, se traduisent par une différence de potentiel qui est enregistrée.

Les couples thermoélectriques sont en platine - platine rhodié ; le produit de référence est le plus souvent une argile calcinée ; la montée en température jusqu'à 1100° s'effectue le plus souvent en moins d'une heure.

ANALYSE THERMO-PONDERALE.

Au lieu de mesurer les différences de température qui se produisent entre deux couples, on mesure les pertes de poids subies par un échantillon régulièrement chauffé.

La courbe de perte de poids en fonction de la température est une courbe de sommation. Elle présente un certain nombre de paliers séparés par des montées plus ou moins rapides et correspondant à (Fig.7.2) :

- des pertes d'eau hygroscopique
- des pertes d'eau de constitution des hydroxydes
- des pertes d'eau de constitution des minéraux argileux
- des pertes de gaz carbonique des carbonates.

L'écart entre deux paliers est proportionnel à une perte de poids déterminée. On peut ainsi chiffrer cette perte et en déduire la quantité de constituant présent dans l'échantillon. Par exemple, la perte d'eau de constitution d'une kaolinite commence à 500° pour s'achever vers 600°. Cette perte d'eau, Δp , permet de calculer la quantité de kaolinite présente. Des opérations analogues peuvent être effectuées avec des hydroxydes comme la gibbsite ou la goéthite.

L'échantillon est placé dans une nacelle introduite dans un four à chauffage régulé. La nacelle est supportée par un bras relié à une balance dont l'équilibre est rétabli automatiquement, traçant une courbe dont l'interprétation permet d'obtenir Δp .

RESULTATS DE L'ANALYSE THERMIQUE.

La présence de matière organique se traduit par des pics exothermiques importants jusqu'à 400° et une perte de poids correspondante⁽¹⁾. En l'absence de matière organique (horizon profond) on peut

(1). Le traitement d'un échantillon à l'eau oxygénée préalablement à l'analyse fait parfois apparaître de l'oxalate de calcium.

identifier correctement (et doser assez correctement) :

- des hydroxydes de fer et aluminium qui perdent leur eau de constitution à (250-300°) gibbsite et goethite 330-350°, boehmite 5-600°
- la kaolinite qui perd son eau de constitution à 550°
- la montmorillonite est reconnaissable par son eau hygroscopique importante et ses pics exothermiques.

L'identification de mélanges complexes est toujours une opération délicate. Les ions fixés sur les minéraux argileux interviennent sur la forme et la place des pics exothermiques. Cette technique doit donc toujours être utilisée avec précautions.

5. ETUDE DES CONSTITUANTS PRIMAIRES - MICROSCOPIE OPTIQUE.

L'étude des constituants primaires relève des techniques de la géologie et de la minéralogie dont les principes sont rappelés ici. En effet, il peut être utile d'identifier et de quantifier les différents minéraux afin d'apprécier le degré d'évolution du sol, les possibilités de réserves en minéraux contenant des éléments utiles au développement des végétaux, de retracer l'origine du sol etc.

Observations sommaires. Elles peuvent être menées rapidement en soumettant un échantillon aux traitements successifs suivants :

- l'eau oxygénée pour détruire la matière organique
- l'acide chlorhydrique 2N pour dissoudre rapidement les oxydes de fer
- l'agitation (plusieurs fois) avec de l'eau, puis décantation pour éliminer le limon et l'argile, le mieux possible
- le séchage du résidu pour examen à la loupe binoculaire qui permet alors de reconnaître :

- . le quartz : sans couleur, brillant
- . les feldspaths : laiteux ou rosés
- . les micas en paillettes incolores (muscovite) ou brunes (biotite)
- . les amphiboles et pyroxènes par leur couleur verte ou noirâtre
- . la magnétite noire peut être enlevée par un aimant.

Observations fines. L'analyse mécanique dont les principes ont été évoqués précédemment, a permis de séparer les sables fins (20-200 μ). Ces fractions font l'objet de diverses opérations :

Séparation des minéraux magnétiques. Certains minéraux, comme la magnétite, peuvent être séparés facilement grâce au séparateur de Frantz et étudiés à part.

Séparation des fractions lourde et légère, à l'aide de liqueurs de densité élevée dont la plus usitée est le bromoforme (CBr₃H) de densité 2,8-2,9. On peut abaisser la densité à l'aide d'un solvant organique comme le toluène. Le quartz, les feldspaths, les débris de cendres volcaniques, l'opale, les spicules d'éponge passent dans la fraction légère. Les minéraux ferromagnésiens, les oxydes et hydroxydes métalliques passent dans la fraction lourde.

Les grains sont étalés à l'aide d'une fine spatule et fixés par du baume du Canada. Les minéraux sont identifiés et leur liste est établie. Pour une estimation quantitative, il est nécessaire de compter 300 grains et plus ; toutefois, il n'est pas utile de compter plus de 1000 grains.

L'identification des minéraux s'effectue à l'aide du microscope polarisant dont ce n'est pas le lieu de rappeler, même succinctement, les principes. Il permet d'obtenir des informations sur : la forme, la couleur, le polychroïsme, le relief, la valeur des indices de réfraction ; il permet également de mesurer la biréfringence par appréciation de la teinte de polarisation, de distinguer les conditions d'uniaxiale ou biaxiale.

Il est également possible de soumettre les minéraux à la diffraction des rayons X.

Au total, on peut ainsi identifier les minéraux et, s'ils sont assez nombreux, estimer leur quantité.

QUELQUES RESULTATS.

Il importe de distinguer, un certain nombre de minéraux dont la signification dans le domaine de la pédogenèse ou de la fertilité des sols est différente.

Le quartz est le plus souvent hérité de la roche-mère ; il est intéressant d'établir s'il est automorphe ou xénomorphe.

Les feldspaths potassiques ou calco-sodiques, les amphiboles, pyroxènes sont considérés comme altérables. Leur présence est attribuable à la jeunesse du sol, à une évolution modérée. Ils sont sources de Na, K, Mg et Ca.

Les grenats, l'idocrase, les épidotes, les silicates de métamorphisme (sillimanite, andalousite, disthène, staurotide) indiquent que l'origine est à rechercher dans une roche métamorphique. Les derniers sont pratiquement inaltérables.

Le zircon, le rutile, sont également "inaltérables".

6. MICROSCOPIE ELECTRONIQUE.

Le recours aux microscopes électroniques permet d'atteindre des constituants beaucoup plus petits que les précédents, en moyenne de 0,1 à 2 μ . Ils permettent d'examiner des minéraux primaires, mais également des minéraux secondaires beaucoup plus petits. Les microscopes sont de deux sortes : microscope électronique à transmission (MET) et microscope électronique à balayage (MEB)⁽¹⁾.

Principe des microscopes électroniques. L'appareil comprend une source d'électrons constituée par un filament de tungstène situé au sommet d'une colonne sous vide poussé (10^{-5} Torr ou $1,33 \times 10^{-3}$ N/m²). Les électrons sont dirigés, depuis le filament, vers le bas de la colonne, à vitesse constante, sous un potentiel élevé, entre le filament et l'anode. Le faisceau d'électrons est concentré par une "lentille" électromagnétique sur le spécimen étudié. Ici ont lieu la diffraction et la dispersion ; les faisceaux d'électrons qui en résultent sont concentrés, sur une image initiale, par l'objectif. Un agrandissement supplémentaire par une lentille intermédiaire est effectué. L'image finale est projetée sur un écran fluorescent ou une plaque photographique.

Le pouvoir pénétrant des électrons est faible ; aussi, les préparations doivent être minces et très petites. Pour certains détails de la surface, on fait une réplique en évaporant une mince pellicule de carbone et d'un métal et en dissolvant ensuite le support.

LE MICROSCOPE ELECTRONIQUE A TRANSMISSION.

1. Il permet de "voir" les formes de certains minéraux et lorsqu'elles sont caractéristiques, de les identifier : plaquettes hexagonales de kaolinite, fibres de polygorskite, tubes et "oignons" d'halloy-

(1).En anglais:Transmission Electron Microscope ou TEM ; Scanning-electron microscope ou SEM.

site, par exemple. Cette méthode permet d'identifier des minéraux peu abondants, noyés dans une masse d'autres cristaux. Il existe des ouvrages donnant les images, au microscope électronique de transmission, de principaux minéraux du sol⁽¹⁾.

2. Diffraction d'électrons. L'appareil est muni d'une petite ouverture qui permet de se limiter à une seule particule ou à un groupe de particules. On ajuste alors les lentilles de manière à obtenir un spectre de diffraction qui permet l'identification du minéral. On peut choisir une zone particulière des cristaux pour effectuer la diffraction d'électrons : "Selected area electron diffraction" ou SAD.

LE MICROSCOPE ELECTRONIQUE A BALAYAGE.

On parcourt la surface de l'échantillon avec un faisceau d'électrons très fins. Ce faisceau, à très haute énergie, stimule l'émission d'électrons secondaires dits "backscattered", des rayons X et parfois des photons légers, à partir de la surface.

Les signaux électriques, dérivés des électrons secondaires, sont collectés pour former une image de type télévision, de la surface étudiée. Les rayons X émis sont caractéristiques des éléments présents ; ils peuvent être collectés et examinés. Par conséquent, l'identité chimique et l'emplacement des éléments de la surface examinée peuvent être étudiés.

Les revues consacrées aux sols et aux minéraux argileux publient maintenant de très belles photos de MET ou MEB des minéraux du sol.

(1). BEUTELSPACHER et VAN DER MAREL, 1968

7. LA DIFFRACTION DES RAYONS X. ⁽¹⁾

La diffraction des rayons X permet d'étudier des particules très petites et d'obtenir des informations sur des dimensions de 1 à 20 angströms.

Les rayons X sont des rayons électromagnétiques de très faible longueur d'onde (0,2 à 16 Å) ; on utilise ceux compris entre 0,7 à 2 Å. Dans un tube sous vide, l'anticathode (en Cu, Co ou Fe) est bombardée par des électrons à grande vitesse provenant de la cathode. Leur énergie cinétique est transformée en chaleur (99,5%) et en rayonnement X (0,5%). Les rayons X impressionnent les émulsions sensibles, excitent la fluorescence de certains métaux, ionisent les atomes.

Les rayons X sont diffractés par une famille de plans réticulaires parallèles. Le rayon qui tombe sur un tel plan se comporte comme s'il était réfléchi par ce plan, suivant les lois de réflexion de la lumière.

Soient deux rayons A et A' rencontrant deux plans consécutifs sous le même angle θ et effectuant les trajets A B C et A' B' C'. Pour qu'on observe un rayonnement diffracté, il faut que ces deux trajets diffèrent d'un nombre entier de longueurs d'onde λ (Fig. 7.4.).

$$A' B' C' - A B C = n\lambda$$

$$A' B' C' - A B C = GB' + B'H = 2 d \sin \theta$$

d'où

$$n\lambda = 2 d \sin \theta$$

c'est la loi de Bragg

Un faisceau de rayons X de longueur d'onde λ ne sera réfléchi par une famille de plans hkl que dans la mesure où il rencontre ces

(1). BROWN, 1961.

QUELQUES RESULTATS DE REFERENCE.

L'ensemble des pics correspondant à chaque espèce peut être trouvé dans les traités spécialisés. On ne rappellera ici que les espacements de base, insuffisants pour un diagnostic définitif (Tableau 7.A).

Actuellement, la diffractométrie est entrée dans la pratique courante de très nombreux laboratoires. L'obtention d'un spectre X s'effectue avec des appareils - relativement - bon marché et fournissant des diagrammes au bout d'une heure et moins ; certains sont automatisés. Cependant, des difficultés peuvent être rencontrées ; elles sont dues :

a). A la complexité des mélanges présents dans les sols ; une partie des spectres des constituants comporte des pics très proches les uns des autres et il est difficile d'éviter les chevauchements.

b). Certaines parties du spectre, et en particulier, l'espacement de base est à peu près le même pour plusieurs espèces. Il faut donc pour les identifier, avoir recours à des traitements spéciaux tels que : 1) obtention d'un diagramme orienté 2) traitement au glycérol 3) chauffage à 500° 4) traitement au DMSO etc.

Il en résulte qu'il est parfois utile de confirmer le diagnostic fourni par les rayons X, par une autre détermination (analyse chimique, analyse thermique etc.)

8. ABSORPTION PAR LE RAYONNEMENT INFRAROUGE.⁽¹⁾

On place une substance sur le passage d'un rayon dont on augmente la longueur d'onde au-delà du visible, vers les grandes longueurs d'onde. On mesure la transmission de la radiation à travers la substance et on obtient un spectre caractéristique. La région du spectre infrarouge qui est particulièrement intéressante est celle située entre 2,5 et 50 μ .

Les termes utilisés pour décrire la position dans cette zone du spectre sont :

la *longueur d'onde* λ en microns μ

ou bien la *fréquence* ν ou *nombre d'onde* exprimée en cm^{-1}

$$\nu \text{ cm}^{-1} = \frac{1}{\lambda} \text{ cm} \quad \text{ou} \quad \frac{10^4}{\lambda} \mu$$

La zone du spectre indiquée ci-dessus s'exprime donc :
4000 à 200 cm^{-1}

Les spectromètres à infrarouge (ou IR) comportent :

- une source d'IR chauffée à 1000°-1100°
- un monochromateur qui permet de sélectionner la zone du spectre à explorer. Il s'agit de réseaux, de prismes, ou de miroir de Littrow.
- la cellule d'échantillon qui doit être absorbante ; elle est en bromure de potassium, chlorure de sodium, chlorure d'argent, fluorure de calcium etc.
- l'énergie transmise par l'échantillon est comparée à celle émise I_0 par un monochromateur
- la courbe I/I_0 en fonction de ν est enregistrée et la forme et la position de tous les pics est étudiée.

(1). Nombreux travaux dont ceux de CHAUSSIDON, 1972 ; FARMER, 1974 ; FRIPIAT, 1960 ; STUBICAN et ROY, 1961 ; TUDDENHAM et LYON, 1960.

Les caractéristiques du spectre dépendant de la nature chimique, de la structure cristalline, de la cristallinité. Quand une radiation IR d'une fréquence donnée (entre 4000 et 200 cm^{-1}) frappe un spécimen contenant une liaison entre deux atomes dont l'énergie de vibration correspond, il y a absorption d'énergie ; les radiations d'autres fréquences ne sont pas absorbées.

L'absorption des liaisons Si-O se situent à $900-1000$ et $400-800\text{ cm}^{-1}$, celle des OH dans Fe-OH et Al-OH à $800-920\text{ cm}^{-1}$.

C'est ainsi que l'absorption dans l'IR a été utilisée pour l'étude de constituants minéraux du sol en particulier celle des oxydes, hydroxydes, et minéraux argileux. Il existe maintenant de nombreux spectres de ces constituants obtenus après pastillage dans du bromure de potassium.

Cette technique est particulièrement intéressante pour l'étude des substitutions isomorphes dans les réseaux. Celles-ci se traduisent en effet par un déplacement des bandes d'adsorption : Al^{3+} par Fe^{3+} dans les beidellites ; Si^{4+} par Al^{3+} dans les positions tétraédriques, Mg^{2+} par Al^{3+} ou Fe^{3+} dans les positions octaédriques.

Cette technique donne des renseignements qualitatifs et quantitatifs, elle renseigne sur les caractéristiques chimiques plutôt que sur la structure, elle donne des renseignements utiles sur les produits amorphes ; elle complète fort bien la diffraction des rayons X.

De nombreux ouvrages pédologiques publient des courbes I/I₀ en fonction de ν .

9. CONCLUSIONS.

L'on dispose maintenant de nombreuses techniques et d'un appareillage varié, permettant l'identification des espèces minérales présentes dans un échantillon de sol.

Dans un certain nombre de cas simples, il est possible de s'en tenir à une seule technique d'identification, comme la diffraction des rayons X. Celle-ci d'ailleurs doit être diversifiée par des traitements adéquats lorsqu'il s'agit de différencier plusieurs minéraux argileux en mélange. Mais dans de nombreux cas il est indispensable d'avoir recours à plusieurs des techniques présentées dans ce chapitre, mais aussi à diverses techniques chimiques (analyse centésimale, détermination des oxydes de fer libres, mesure de la capacité d'échange de cations) ou physiques (mesure de la rétention en eau à divers pF, mesure de la densité apparente) ce n'est, généralement, qu'en confrontant les résultats fournis pour ces diverses techniques qu'un diagnostic sûr peut être établi.

Hydroxydes de Fer :

Goethite	4,98	<u>4,16</u>	2,69	2,45	1,72
Lepidocrocite	<u>6,27</u>	3,29	2,47	2,36	1,93

Oxydes de fer :

Hématite	3,67	<u>2,69</u>	2,51	2,20	1,83	1,69	
Maghémite	5,90	<u>4,82</u>	3,73	3,40	2,95	<u>2,51</u>	2,08
Magnétite	4,85	2,97	<u>2,53</u>	2,51			
Ilménite	3,73	<u>2,75</u>	<u>2,54</u>	2,24	2,30	1,86	1,73

Hydroxydes d'aluminium :

Gibbsite	<u>4,85</u>	4,37	4,31	3,31	2,45	
Bayerite	<u>4,71</u>	4,35	3,20	2,22		
Boehmite	<u>6,11</u>	3,16	2,35	1,86		
Diaspore	<u>4,71</u>	<u>3,98</u>	2,55	2,07		

Oxydes de silicium :

Quartz	4,26	<u>3,34</u>	2,46	2,28	1,82	1,54
Cristobalite	<u>4,04</u>	3,14	2,85	2,49		

Carbonates de calcium :

Calcite	3,86	<u>3,03</u>	2,49	2,29	2,09	1,90
Aragonite	<u>3,40</u>	3,27	2,70	2,48	2,37	2,34

Sulfate de calcium :

Gypse	<u>7,56</u>	4,27	3,79	3,06	2,87	2,68
-------	-------------	------	------	------	------	------

Minéraux argileux :

Kaolinite	<u>7,15</u>	4,46	3,58	2,56	2,50	2,39	2,34	2,28
Metahalloysite	7,3-7,5	<u>4,46</u>	3,60	2,57				
Halloysite	<u>10,1</u>	4,46	3,40	2,56	2,37	2,23	1,67	1,48
Illite	<u>9,1-10,1</u>	4,90	4,45	3,33	2,56	2,39	2,13	
Vermiculite	<u>14,4</u>	7,18	4,79	4,60	3,60	2,87	2,60	2,39
Montmorillonite	<u>14,15</u>	4,50	3,18	2,60	1,70			
Chlorite	13,6-14,7	<u>7,0-7,2</u>	4,7-4,8	3,52	3,58			
	2,82-2,87	<u>2,57-2,59</u>	2,52	2,55	2,43-6			

Tableau 7 A₁ - Principaux pics (en Å) obtenus par diffraction X de quelques minéraux des sols (les pics les plus importants sont soulignés) (d'après G. BROWN : The X ray identification and crystal structures of clay minerals. 1961).

G : traité au glycérol N : normal Ch : chauffé à 550°C

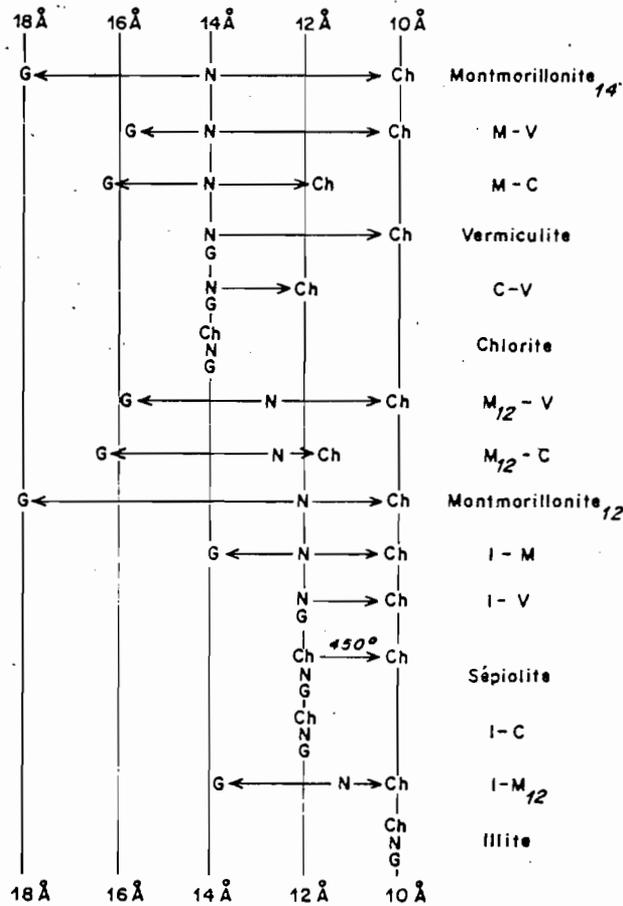


Tableau 7 A₂ - Identification aux rayons X de quelques minéraux argileux et après traitements au glycérol ou chauffage à 550°,

M. montmorillonite ; C. chlorite ; V. vermiculite ; I. Illite.

(ROBERT, 1975 ; d'après LUCAS, CAMEZ et MILLOT 1959 - Détermination pratique aux rayons X des minéraux argileux simples et interstratifiés. Bull. Serv. Cart. Géol. Als. Lor., 12, pp. 21-31).

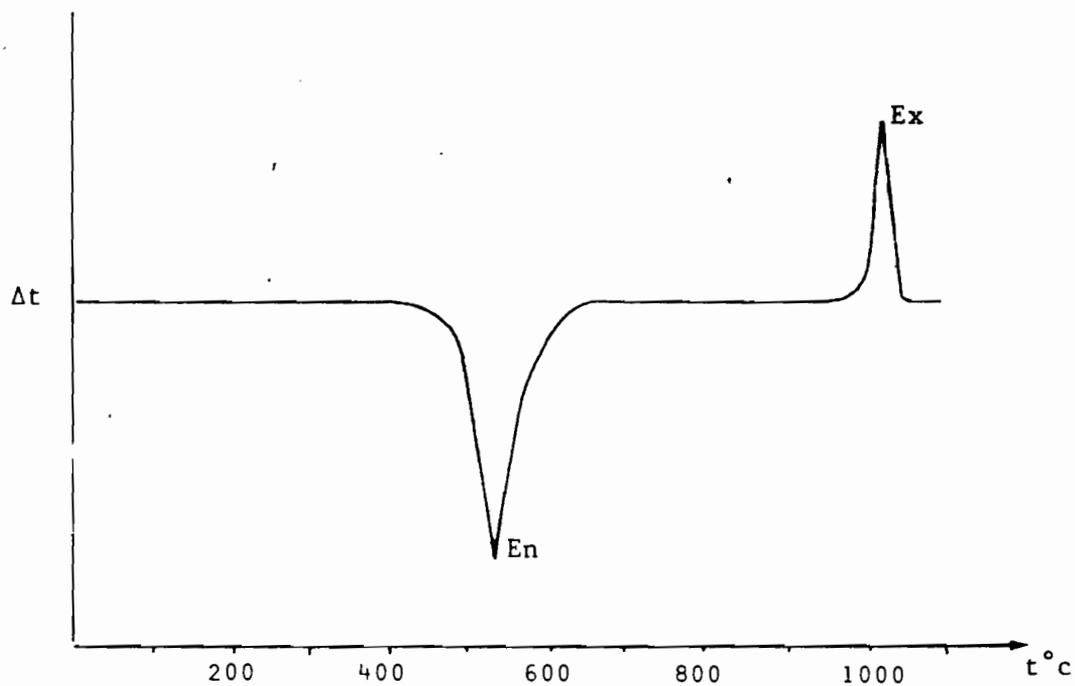


Fig.7-1 : Courbe d'analyse thermique différentielle de la kaolinite
 En Pic endothermique dû à la perte des hydroxydes
 Ex Pic exothermique dû à la recristallisation du résidu aluminosilicaté

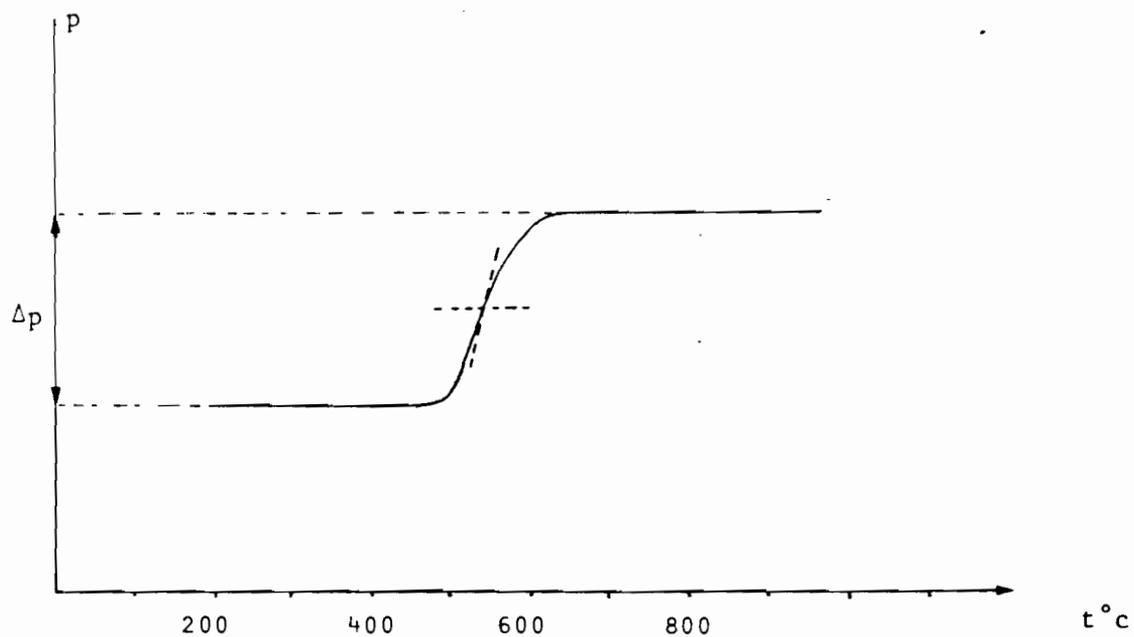


Fig.7-3 : Courbe d'analyse thermogravimétrale. Perte d'eau Δp , entre 500° et 600°, d'une kaolinite.

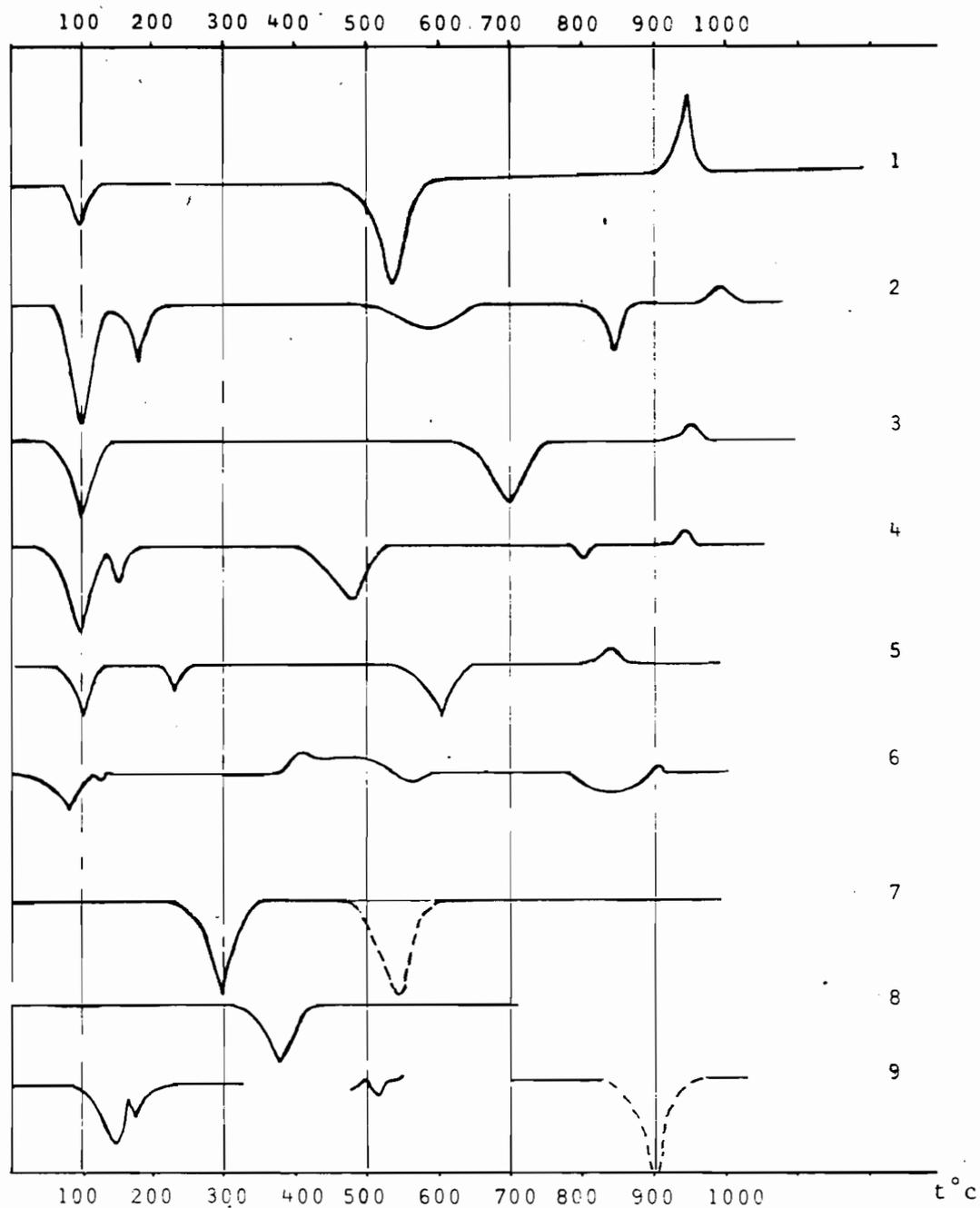


Fig.7-2 : Quelques diagrammes d'analyse thermique différentielle
(d'après SKYMATZ-ICLOSS)

- 1 - Kaolinite
- 2 - Montmorillonite (OTAY)
- 3 - Montmorillonite (WYOMING)
- 4 - Nontronite (HARZ)
- 5 - Vermiculite (PRAYSSAC)
- 6 - Illite (FITHIAN)
- 7 - Gibbsite - Boehmite---
- 8 - Goethite
- 9 - Gypse - Calcite---

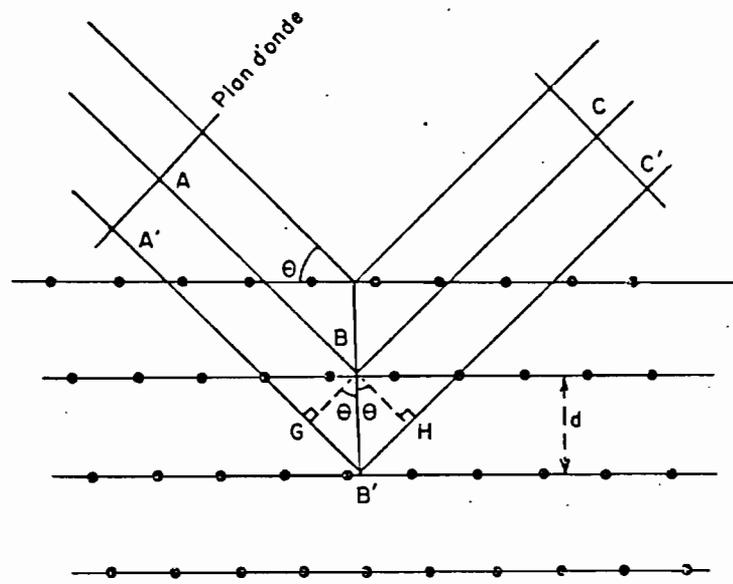


Fig.7-4 : Loi de Bragg

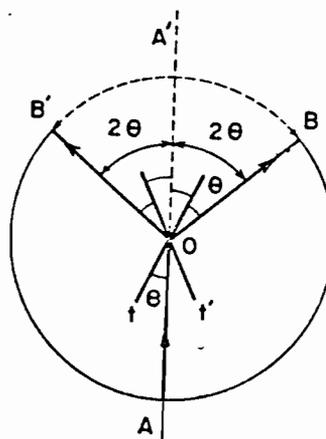


Fig.7-5 : Principe de la méthode des poudres Debye -Scherrer.

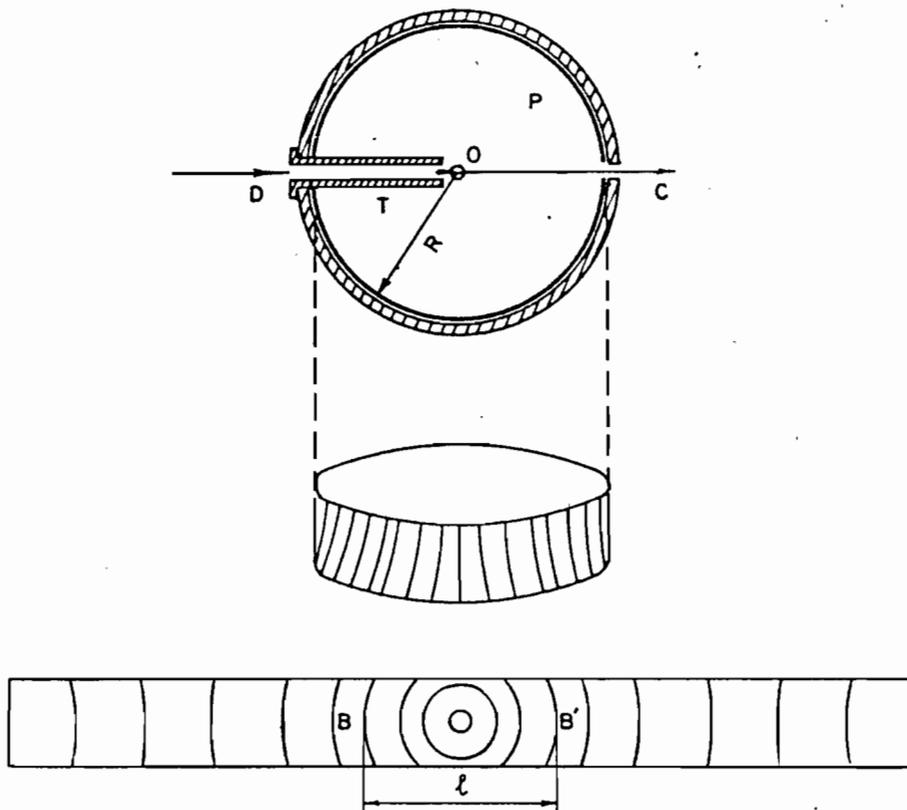


Fig.7-6 : Chambre cylindrique photographique.

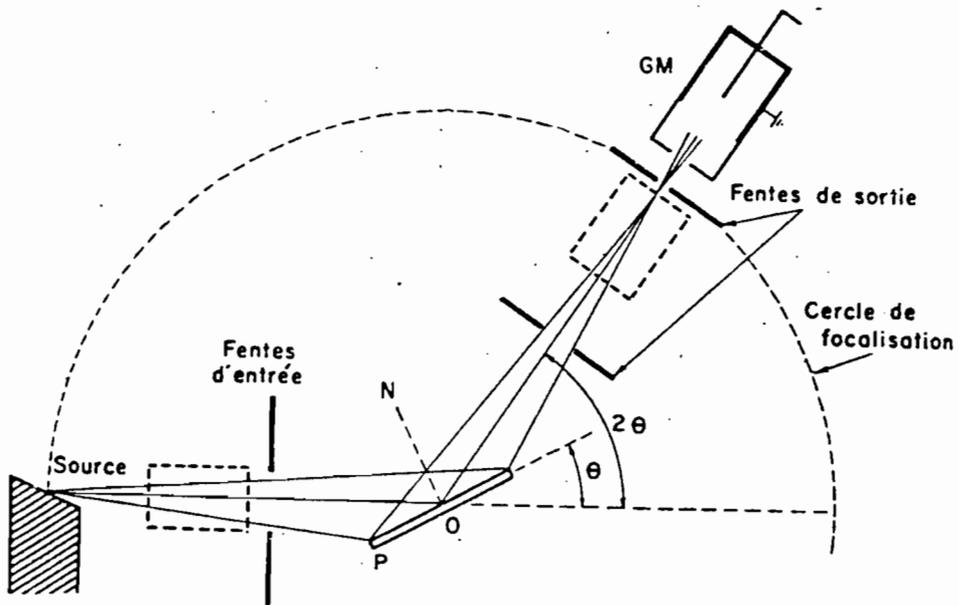


Fig.7-7 : Diffractomètre; GM compteur Geiger Muller

CHAPITRE 8

IDENTIFICATION ET ESTIMATION DES CONSTITUANTS DU SOL
ETUDE DE QUELQUES PROBLEMES

1. INTRODUCTION
2. L'ANALYSE CENTESIMALE.
3. LES MINERAUX ARGILEUX.
4. LES OXYDES ET HYDROXYDES DES SOLS
5. LES PRODUITS AMORPHES.
6. LES COMPLEXES OU CHELATES ORGANO-MINERAUX.
7. LES SELS.
8. LES IONS ECHANGEABLES.
9. CONCLUSIONS.

1. INTRODUCTION.

On a vu dans les chapitres précédents, les différentes techniques d'identification et de dosage des éléments présents dans les sols, puis les méthodes qui permettent d'accéder aux constituants eux-mêmes, soit directement par des mesures globales du sol (capacité d'échange, surface spécifique, densité etc.) soit par l'identification directe de constituants spécifiques (microscopie optique ou électronique, diffractométrie...).

On va tenter, dans le présent chapitre, de montrer quel usage on peut faire des résultats fournis par les différentes techniques qui ont été décrites précédemment et comment on peut s'assurer de la validité des résultats ; on indiquera également comment obtenir des indications partielles ou seulement certains constituants particuliers.

Il apparaît utile de rappeler brièvement sous quelles formes se présentent les principaux éléments constitutifs de sols : des minéraux constitutifs des roches dont ils proviennent par héritage, des minéraux propres aux sols comme les minéraux argileux, les oxydes et hydroxydes, les sels. Ces éléments peuvent être liés à la matière organique sous forme de chélates et complexes. Ils peuvent encore être liés au complexe abondant sous forme échangeable.

2. L'ANALYSE CENTESIMALE.

Cette analyse a pour but de donner du sol une composition exacte en ce qui concerne le pourcentage des différents éléments (Si, Al, Fe, Ti etc.). On a vu au chapitre précédent les observations que l'on peut faire sur les méthodes d'attaque des échantillons de sol. Aux déterminations des éléments doivent s'ajouter les teneurs en eau du sol à 105° (ou bien on déshydrate le sol à 105° et tous les résultats sont donnés par rapport à l'échantillon sec) ; on détermine également la perte au feu à 1000° qui permet de se défaire de l'eau de constitution liée aux minéraux argileux et aux hydroxydes. En cas de présence de sels, il faut les éliminer par dissolution dans l'eau ou bien les détruire par action d'un acide fort.

Tous les résultats obtenus sont exprimés en oxydes (SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , TiO_2 ...). Leur somme doit être très voisine de 100%. (Il faut parfois tenir compte de la présence de matière organique).

La COMPOSITION CENTESIMALE est intéressante à connaître lorsqu'on étudie l'altération d'une roche et sa transformation. Elle permet de suivre la diminution de certains éléments, l'augmentation d'autres. Dans la formation d'un sol ferrallitique par exemple, les bases et la silice diminuent fortement, tandis qu'augmentent le fer et l'aluminium. Il est important de trouver un élément constant. Ceux utilisés comme le quartz, le titane n'échappent pas à la critique.

Il faut signaler dès maintenant que les grandes lignes de l'altération des roches sont déjà connues et que répéter indéfiniment ces analyses, sauf pour faire des bilans précis, n'est plus de nature à apporter des données nouvelles très originales.

Ce type de détermination est fréquemment demandé dans l'élaboration d'une thèse ou dans un autre type de travail de recherche ; mais, il ne faut pas en abuser. Dans la connaissance d'éléments indurés d'un profil (cuirasse, concrétion, nodule etc.), ce type de détermination est également utile.

- Etablissement de la formule et de la composition minéralogique.

Celle-ci se distingue de la formule d'un minéral argileux où l'on essaie d'avoir un produit à une seule espèce minérale. Dans le cas du sol, au contraire, on s'efforce de prendre en compte tous les constituants du mélange. Toutefois, cet exercice ne donne de bons résultats que lorsqu'il n'y a pas de minéraux 2/1 en abondance. L'établissement de leur formule, dans un mélange, est difficile, sinon impossible ; il n'est possible que dans le cas de minéraux argileux 1/1 et sesquioxydes (cf. Tab. 8-A).

Toute la silice des silicates secondaires est attribuée à la kaolinite et on calcule les quantités d'alumine et d'eau nécessaires. L'excès d'alumine est alors attribué à la gibbsite⁽¹⁾. S'il reste encore de l'eau, elle peut être attribuée à la goéthite ou à l'hallowysite. Il est possible alors de calculer les teneurs en kaolinite, gibbsite, goéthite, hématite, anatase (95 à 102%). Le total est proche de 100 mais la précision n'est pas aussi bonne qu'avec l'analyse centésimale. Cette opération n'est possible que parce qu'on attribue une formule définie à la kaolinite, ce qui n'est pas le cas pour les minéraux argileux 2/1. Il est possible d'intégrer l'illite dans les calculs, en se servant des teneurs en potassium.

- Les rapports silice/alumine et silice/sesquioxydes.

Ces rapports ont un intérêt toujours très grand malgré la mise en oeuvre de techniques nouvelles d'identification des constituants. Tout d'abord ce sont des rapports moléculaires. Les teneurs en oxydes % doivent être divisés par les poids moléculaires.

(1). ou bien à la boehmite ; ces constituants doivent être identifiés au préalable.

$$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 \quad \frac{\text{SiO}_2\%}{60} \times \frac{102}{\text{Al}_2\text{O}_3\%} = \frac{\text{SiO}_2\%}{\text{Al}_2\text{O}_3\%} \times 1,7$$

$$\text{SiO}_2/\text{R}_2\text{O}_3 \quad \frac{\text{SiO}_2\%}{60} / \frac{\text{Al}_2\text{O}_3\%}{102} + \frac{\text{Fe}_2\text{O}_3\%}{160} = \frac{136 \times \text{SiO}_2\%}{80 \times \text{Al}_2\text{O}_3\% + 51 \times \text{Fe}_2\text{O}_3\%}$$

Le rapport $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ présente un intérêt lorsqu'on veut déterminer 1) S'il y a un mélange kaolinite-gibbsite, dans ce cas le rapport est inférieur à 2,0. 2) S'il n'y a que de la kaolinite, dans ce cas le rapport est égal, ou très proche de 2,0. 3) S'il y a des minéraux argileux 2/1, dans ce cas, le rapport est supérieur à 2,0.

Ceci sous-entend que l'on ne dispose pas des moyens modernes d'identification (diffraction des rayons X par exemple) et que l'on n'a à sa disposition que des techniques chimiques. Mais, il faut connaître les limitations de la méthode.

a). Elle est à éviter, lorsque l'attaque a été conduite par fusion alcaline, puisqu'aucune séparation ne peut être faite entre silice du quartz et des silicates.

b). On sait maintenant que des substitutions de Al par Fe sont fréquentes pour les hydroxydes d'aluminium et même pour les kaolinites. Il est donc possible d'avoir un rapport légèrement supérieur à 2,0 (on admet jusqu'à 2,2) et cependant pas de minéraux 2/1.

c). On sait que dans certains sols du Sud-Est des U.S.A., dans le Nord de Madagascar, il existe des sols où l'on a ensemble gibbsite, kaolinite et minéraux argileux 2/1. Dans ce cas, le rapport est difficilement utilisable.

Le rapport $\text{SiO}_2/\text{R}_2\text{O}_3$ présente beaucoup moins d'intérêt. Alors que dans le cas précédent, on avait un excellent repère avec la kaolinite ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 \approx 2$), il n'y en a aucun pour ce rapport. En valeur absolue, le rapport est sans intérêt ; il n'apprend rien de plus que les teneurs brutes. Toutefois, il permet de suivre des évolutions dans un profil.

- Constituants métalliques particuliers.

Les éléments habituellement dosés dans les sols sont rappelés. Si, Al, Fe, Ti sont de loin les plus abondants, les éléments suivants Mn, P, Ca, Mg, K, Na peuvent être dosés dans un grand nombre de cas. Mais ils sont beaucoup moins abondants et demandent à être dosés par des techniques appropriées (photométrie de flamme, complexométrie, colorimétrie, absorption atomique).

Certains éléments rarement présents dans les sols, peuvent présenter parfois des teneurs élevées (plusieurs ‰). Il s'agit de Ni, Cr, Co, V etc. présents dans certains sols dérivés de péridotites ou de serpentines plus ou moins fortement minéralisées. Ces métaux peuvent être dosés dans de bonnes conditions par absorption atomique.

Mais l'établissement de la composition centésimale ou la détermination des teneurs en un élément particulier ne peuvent plus suffire dans l'étude chimique des sols. Il faut aller plus loin et identifier les constituants et si possible déterminer les quantités. On peut alors s'adresser aux diverses techniques présentées précédemment.

3. LES MINÉRAUX ARGILEUX.

L'étude des minéraux argileux est faite en détail ailleurs ; seuls quelques aspects particuliers seront envisagés ici.

Il est rappelé que les minéraux argileux peuvent être fibreux avec des lattes à structure d'amphiboles ou bien et surtout phylliteux. Les phyllites comprennent des couches tétraédriques (une ou deux) où le centre est occupé par du silicium ou parfois par de l'aluminium ou du fer, des couches octaédriques dont le centre est occupé par de l'aluminium et/ou du fer, du magnésium. Dans certains minéraux le potassium relie solidement les feuillets, dans d'autres l'espace interfoliaire est occupé par des ions Ca^{2+} ou Mg^{2+} et des molécules d'eau, dans certains les feuillets sont plaqués les uns contre les autres. La substitution d'un ion par un autre de valence différente provoque l'apparition de charges négatives qui doivent être compensées par des cations.

Pour identifier ces minéraux, on peut s'adresser à une variété de techniques qu'on va examiner ci-après.

L'analyse chimique est toujours théoriquement possible. Elle nécessite de s'efforcer d'isoler un minéral argileux pur. Or un sol est toujours un mélange de minéraux (minéraux argileux, oxydes et hydroxydes de fer, aluminium, titane, sels), de produits cristallisés et amorphes. L'analyse chimique peut toujours rendre de signalés services et permettre de déterminer la grande catégorie de minéral (2/1, 1/1 par exemple), d'indiquer s'il y a ou non de fortes quantités d'oxydes et hydroxydes. Il peut être utile de se débarrasser des sesquioxides ou des substances amorphes. On aura alors recours à des méthodes appropriées que l'on étudiera plus loin. Il faudra toujours tenir compte des caractéristiques réelles (ou supposées) des constituants qui accompagnent ceux que l'on veut identifier.

Quoiqu'il en soit, la DIFFRACTION DES RAYONS X reste la méthode choisie, l'échantillon est examiné sous forme de poudre ou d'agrégat orienté. Cette technique est sujette à de nombreuses variantes que l'on met en oeuvre, lorsque l'examen des diagrammes pose des problèmes.

A. Gonflement des minéraux. Celui-ci se pratique très couramment avec le glycérol ou le glycol.

Le gonflement des smectites qui passent de 12-14 Å à 17-18 Å est particulièrement aisé ; les autres minéraux argileux ne le font pas.

Le test HOFMANN-KLEMEN à LiCl N permet de distinguer, parmi les smectites, les beidellites qui passent à 17 Å, alors que les montmorillonites ne gonflent pas.

Le DMSO (diméthyl sulfoxyde) permet de séparer les kaolinites des chlorites. Kaolinites et halloysites passent à 11,2 Å ; vermiculites et smectites passent à 18-19 Å. Les chlorites ne gonflent pas. D'autres produits comme l'urée, l'hydrazine, l'acétate de potassium, font passer la kaolinite à 14 Å ; on peut revenir à 7 Å par un lavage à l'eau.

B. Le chauffage des échantillons permet de mettre en évidence des modifications des espacements. Les halloysites passent de 10 Å à 7,3 Å dès 100° ; les kaolinites sont détruites dès 500°. Les smectites et vermiculites se ferment ou s'écrasent à 10 Å (en anglais on dit "collapse").

C. Le chlorure de potassium N entraîne la fermeture des smectites et vermiculites à 10 Å.

L'ANALYSE THERMIQUE DIFFERENTIELLE donne pour les différents minéraux argileux des diagrammes de spécificité variée.

Les vermiculites et smectites présentent un crochet endothermique (à basse température) qui est assez fort. Les crochets exothermiques⁽¹⁾ des minéraux 2/1 permettent de faire des distinctions entre les différents types d'argile.

Les illites ont des diagrammes thermiques assez médiocres.

Les kaolinites présentent un crochet endothermique vers 550°, exothermique vers 950° qui permet une bonne identification. Les halloysites présentent un crochet endothermique important à basse température (100-150°).

LA MESURE DE LA CAPACITE D'ECHANGE DE CATIONS peut apporter des informations utiles suivant qu'elle est mesurée sur la fraction inférieure à 2 μ pour la méthode de Mc KENZIE⁽²⁾, ou bien sur le sol total (tenir compte de la matière organique et de la partie non argileuse du sol). Les valeurs obtenues qui varient de 5 à 120 mé pour 100 g permettent, dans certains cas, d'identifier les constituants argileux.

On peut encore faire appel à la MICROSCOPIE ELECTRONIQUE qui permet de "voir" les formes de certains minéraux argileux, les plaquettes hexagonales de la kaolinite ou les tubes de l'halloysite, ou les baguettes de palygorskite sont caractéristiques.

En dehors de la diffraction de rayons X, toutes les autres techniques peuvent être employées, cela va de soi. Mais, il est essentiel que tous les résultats soient cohérents et concordants.

(1). SMYKATZ-KLOSS, 1974 ; (2). Mc KENZIE, 1952.

4. LES OXYDES ET HYDROXYDES DES SOLS.

Il existe, dans les sols, toute une variété d'oxydes et d'hydroxydes de silicium, d'aluminium, de titane, de fer, de manganèse dont l'évaluation, pour comprendre la genèse, l'évolution, l'utilisation et la classification des sols, présente un intérêt indiscutable.

Pour y parvenir, on dispose de toute la gamme des méthodes exposées dans les chapitres 6 et 7. Celles-ci permettent l'identification et l'estimation des fractions dites "libres" du sol qu'il est possible d'ailleurs, de scinder en deux, l'une étant cristallisée, l'autre amorphe. L'extraction et le dosage peuvent être effectués directement.

A. Les oxydes et hydroxydes cristallisés.

La *silice* cristallisée revêt diverses formes. La plus commune est le *quartz*. Celui-ci est particulièrement résistant à l'altération, difficilement soluble dans l'eau et les solutions acides et alcalines. L'acide fluorhydrique est seul susceptible de dissoudre complètement le quartz ; ce réactif est utilisé dans certaines opérations analytiques.

Le quartz est reconnu sans difficulté majeure directement à l'oeil ou à la loupe, ainsi qu'au microscope après montage.

La transformation du quartz α au quartz β ⁽¹⁾ se traduit sur les diagrammes thermiques par un crochet exothermique.

L'examen par microscopie électronique (par balayage) permet d'observer des formes cristallines nettes⁽²⁾. On y voit très nettement les figures particulières dues à l'altération (cavités, cavernes, etc.) qui préludent à l'effondrement des cristaux.

(1). cf. chapitre 16 ; (2). LENEUF, 1973 ; CLAISSE, 1972.

Les diagrammes de rayons X sont particulièrement utiles dans l'étude des fractions inférieures à 2μ . Le pic à $3,3 \text{ \AA}$ permet une identification aisée de ce constituant.

La *tridymite* et la *cristobalite* sont des formes de haute température (cf. chapitre 16) propres à certaines roches volcaniques acides et transmises par celles-ci aux sols. Leur identification passe généralement par la diffraction des rayons X (pic à $4,05 \text{ \AA}$). La cristobalite est souvent présente dans les andosols.

Les hydroxydes cristallisés d'aluminium sont essentiellement la *gibbsite* et la *boehmite*. La bayérite est une forme instable que l'on obtient dans certaines préparations industrielles ; le diaspore, la nordstrandite sont très rares⁽¹⁾.

On peut toujours estimer les hydroxydes après extraction à la soude diluée et chaude⁽²⁾ :



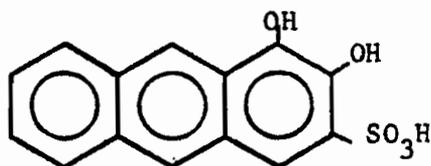
Il est malheureusement difficile de savoir quand l'extraction est achevée, à moins d'effectuer une dissolution cinétique. De plus, la plupart des minéraux argileux sont sensibles à l'action des réactifs alcalins et spécialement les minéraux argileux 2/1. Les hydroxydes d'aluminium sont également dissous par les réactifs acides. Ils passent entièrement en solution lors des attaques au réactif triacide ou perchlorique. Le calcul de l'alumine correspondant à la kaolinite, à partir du pourcentage de silice des silicates, permet, dans les sols ferrallitiques, de calculer la teneur en alumine libre excédentaire et de l'attribuer soit à la gibbsite, soit à la boehmite, en fonction des teneurs en eau. Ce mode de calcul est pratiquement impossible pour les autres catégories de sols.

(1). On les identifie, lorsqu'ils existent, par leur spectre X.

(2). Cf. par exemple FOSTER, 1953 ; HASHIMOTO et JACKSON, 1960.

Les solutions obtenues par l'attaque du sol au dithionite de sodium, en vue de la détermination du fer libre, contiennent toujours de l'aluminium. Toutes les formes facilement solubles, mais aussi de petites quantités d'aluminium provenant des hydroxydes et des minéraux argileux, surtout 2/1, sont susceptibles de passer en solution⁽¹⁾. Aussi, il apparaît tout à fait impropre de qualifier cette partie de l'aluminium du sol de "libre".

On a cherché également à utiliser la fixation directe de réactifs organiques en vue de la formation de laques permettant un dosage



Alizarine sulfonée

de l'aluminium. Après chauffage du sol à 800°, on le met en contact avec une solution d'alizarine sulfonée. La couleur se développe rapidement.

Malheureusement, on n'a jamais pu rendre cette opération quantitative car l'aluminium des minéraux argileux réagit également avec l'alizarine.

L'analyse thermique (différentielle et pondérale) permet une bonne identification des hydroxydes. La gibbsite perd son eau à 300-350° en donnant à l'ATD un pic endothermique particulièrement net. Il est partiellement recouvert par celui de la déshydroxylation de la goéthite. La boémite présente un crochet endothermique vers 550°.

L'utilisation du microscope optique et du microscope électronique permet d'avoir des images de la gibbsite et de la boémite.

La diffraction des rayons X donne généralement de très bons spectres qui sont faciles à identifier grâce à leurs pics : à 4,8 Å pour la gibbsite et 6,11 Å pour la boémite.

(1). Toutefois, il peut arriver que de l'aluminium remplaçant du fer dans les couches octaédriques des hydroxydes, parte à cette occasion en solution. Mais il est impossible de la différencier de la fraction précédente.

A l'heure actuelle, la meilleure technique d'identification des hydroxydes d'aluminium est assurément la diffraction des rayons X, appuyée, en cas de doute, sur l'analyse thermique différentielle. Les déterminations quantitatives passent par les analyses chimiques totales et l'analyse thermodéterminée.

- Les oxydes de Titane et Manganèse.

Les *oxydes de titane* secondaires le plus souvent mal cristallisés sont en quantité assez faible. Ils sont difficilement identifiables à l'aide des méthodes optiques ou par diffraction des rayons X. L'anatase est sans doute la forme la plus fréquente dans les sols.

Tout le titane passe en solution lors des attaques acides. Il est très facile à doser par colorimétrie. On l'estime presque toujours sous forme de TiO_2 sans préciser l'espèce cristalline.

Les *oxydes de manganèse* sont également sous des formes difficilement identifiables par les méthodes optiques ou par diffraction des rayons X. Seules les méthodes chimiques sont applicables.

Le bioxyde de manganèse est noir, tache les doigts, provoque un dégagement d'oxygène au contact de l'eau oxygénée, un dégagement de chlore au contact de l'acide chlorhydrique. Ces réactions permettent de l'identifier et parfois de le doser.



Le chlore déplace l'iode de l'iodure de potassium :



Les autres oxydes de manganèse peuvent être extraits avec des réactifs variés comme le dithionite de sodium ou l'hydroquinone

B. Les oxydes et hydroxydes de fer.

Le fer est présent dans les sols, dans différents types de constituants. Le tableau 8B rassemble divers constituants ferrifères du sol.

Dans la première colonne, sont énumérés les minéraux constitutifs des roches et susceptibles de fournir du fer aux sols. D'une manière générale, ce fer est à l'état ferreux et se trouve dans des sites octaédriques. Dans la deuxième colonne figurent les minéraux argileux qui peuvent contenir du fer, mais cette fois à l'état ferrique. La présence de fer dans le réseau des kandites est maintenant considérée comme certaine par la plupart des minéralogistes du sol. Certains sels, comme les jarosites, ont été ajoutés à cet ensemble.

La troisième colonne correspond aux oxydes et hydroxydes cristallisés ou amorphes. Ce sont ces constituants qui forment l'ensemble de ce qu'il est d'usage d'appeler le *fer libre* des sols. Ces constituants sont essentiellement l'hématite et la maghémite d'une part, la goethite et la lépidocrocite d'autre part. Il faut leur adjoindre la magnétite héritée des roches basiques et parfois très abondante dans les sols qui en dérivent. Ces constituants agissent sur un certain nombre de propriétés comme la couleur, la structure, la densité apparente, la surface spécifique, la capacité d'échange, d'où l'intérêt qu'on leur a toujours manifesté.

Tous ces constituants colorent de manière notable les sols en jaune, brun ou rouge ; mais on peut difficilement les identifier d'après la couleur seule, ou par l'observation à l'oeil ou au microscope optique. Les cristaux de magnétite sont seuls suffisamment gros pour pouvoir être parfois identifiés immédiatement. Leurs propriétés magnétiques apportent ici une aide précieuse.

Tous ces constituants sont insolubles dans les solutions alcalines mais solubles dans les réactifs acides ; l'attaque au réactif triacide les fait passer en solution aussi bien que celle aux fondants alcalins.

L'analyse thermique différentielle apporte une aide limitée. Le pic endothermique de la goethite est peu important et peut être caché par celui de la gibbsite. L'hématite ne donne pas de pic ; par contre, la maghémite montre un crochet endothermique vers 640° au point de Curie.

La microscopie électronique, et en particulier, celle à balayage, permet maintenant de voir les modes de cristallisation de la goethite et de l'hématite.

Le diagramme de diffraction des rayons X est souvent perturbé par la présence des minéraux argileux. Le pic à 4,16 Å n'est pas toujours évident, tandis que le pic à 2,69 Å est net, mais ne permet pas de trancher seul entre goethite et hématite. Lorsque les teneurs sont faibles (moins de 3%), l'utilisation des rayons X est difficile.

On a donc recours à des réactifs chimiques parmi lesquels le dithionite de sodium, préconisé par DEB⁽¹⁾ dont le mode opératoire, modifié par de nombreux auteurs, reste le plus fréquemment utilisé. Il est essentiel de savoir que cette technique, pas plus qu'aucune autre, ne dissout la totalité des sesquioxydes, mais peut, par contre, dissoudre partiellement certains minéraux primaires, comme les amphiboles, les pyroxènes, la magnétite, ainsi que certains minéraux argileux ferrifères. Les résultats ainsi obtenus donnent donc des valeurs par excès ou par défaut et doivent être contrôlés.

- Méthodes préconisées successivement pour l'extraction du fer libre.

Le problème analytique essentiel consiste à extraire le maximum de fer des oxydes et hydroxydes et le minimum des autres constituants.

(1). DEB, 1950.

La méthode la plus ancienne est celle de TAMM⁽¹⁾ et LUNDBLAD⁽²⁾, utilisant l'*acide oxalique* à 2%. Par la suite un réactif assez proche fut employé par SCHWERTMANN⁽³⁾ et également par DE ENDREDY⁽⁴⁾ mais à d'autres fins. D'une manière générale, par ces méthodes il n'est extrait qu'une petite partie du fer libre, surtout sous forme amorphe. Aussi a-t-on eu recours à d'autres réactifs.

L'*hydrogène sulfuré*, gazeux ou naissant fut préconisé par DROSDOFF et TRUOG⁽⁵⁾, puis par DROSDOFF⁽⁶⁾. Ce réactif est très efficace et dissout tout le fer libre, car il est à la fois réducteur et acide. Les modes opératoires, mis au point par ces auteurs, furent abandonnés par la suite, sans doute à cause de l'odeur et de la toxicité du réactif.

Des réducteurs utilisant l'*hydrogène naissant* furent proposés par JEFFRIES⁽⁷⁾ (ruban de magnésium sur une solution tampon acide oxalique-oxalate de potassium à pH 3,7-4,2) ; par DION⁽⁸⁾ (aluminium sur une solution tampon d'acide tartrique-tartrate d'ammonium à pH 6,4).

Mais, à partir de 1950, DEB⁽⁹⁾ introduisit l'emploi du *dithionite* (ou *hydrosulfite*) de sodium $\text{Na}_2 \text{S}_2 \text{O}_4$, comme réducteur. Cette méthode eut un succès universel, mais subit de très nombreuses modifications, du fait de l'adjonction de solutions tampons diverses destinées à maintenir le fer en solution, en particulier par AGUILERA et JACKSON⁽¹⁰⁾ puis par MEHRA et JACKSON⁽¹¹⁾. La technique préconisée par ces derniers auteurs fait appel à un mélange dithionite-citrate et bicarbonate de sodium (ou DCB). Dans les laboratoires de l'ORSTOM⁽¹²⁾ on utilise un mélange de dithionite, acétate de sodium, tartrate de sodium. A l'heure actuelle, de très nombreux laboratoires utilisent une technique dérivée de la méthode initiale de DEB⁽¹³⁾.

- (1). TAMM, 1922 ; (2). LUNDBLAD, 1934 ; (3). SCHWERTMANN, 1959 ;
 (4). DE ENDREDY, 1963 ; (5). DROSDOFF et TRUOG, 1935 ; (6). DROSDOFF, 1941 ; (7). JEFFRIES, 1946 ; (8). DION, 1949 ; (9). DEB, 1950 ;
 (10). AGUILERA et JACKSON, 1953 ; (11). MEHRA et JACKSON, 1963 ;
 (12). ORSTOM, divers documents intérieurs et DABIN, BRION, 1968 ;
 (13). SEGALIN, 1971.

DE ENDREDY⁽¹⁾ a recours à un principe différent pour solubiliser le fer libre. Il *irradie* un échantillon immergé dans une solution d'acide oxalique-oxalate d'ammonium à pH 3,7, au moyen d'une lampe à vapeur de mercure émettant un *rayonnement très riche en ultra-violet*. Tout le fer libre passe en solution en moins de trois heures⁽²⁾. Cette méthode dissout très peu de minéraux argileux ferri-fères et de minéraux primaires.

Ces modes opératoires permettent l'extraction du fer libre à la fois cristallisé et amorphe. On a cherché à distinguer entre ces deux formes. SCHWERTMANN⁽³⁾ a préconisé l'emploi d'une solution oxalique qui ne dissout que les formes amorphes, tandis que SEGALEN⁽⁴⁾ a recours à une dissolution cinétique. Ces différentes techniques seront discutées dans ce chapitre. Le tableau 8C récapitule les principales méthodes utilisées.

- Limitations des méthodes d'extraction.

a). Le nombre de traitements est fixé habituellement à trois. Ce nombre est parfois nettement insuffisant, lorsque les teneurs sont élevées et lorsque le fer est lié à une forme bien cristallisée d'où il est difficile de l'extraire. La couleur de l'échantillon après extraction peut indiquer s'il reste du fer à dissoudre. La meilleure manière de procéder est d'établir une courbe de sommation : oxyde de fer dissous en fonction du nombre d'extractions. L'obtention d'une branche quasi-horizontale est une bonne indication que tout le fer libre est passé en solution. (Fig. 8.1).

b). Le sol est un mélange qui peut contenir des minéraux primaires et secondaires renfermant du fer. La variété de minéraux ferro-magnésiens susceptibles d'être dissous est grande ; la présence de magnétite

(1). DE ENDREDY, 1963 ; (2). SEGALEN, 1970 ; (3). SCHWERTMANN, 1973 ; (4). SEGALEN, 1968.

ainsi que celle de minéraux argileux ferrifères peut également augmenter la teneur en fer libre. En effet, le fer ferrique des minéraux argileux, en passant à l'état ferreux, augmente de diamètre ce qui peut provoquer la rupture du réseau. Le fer est alors en excès.

- Facteurs influençant le fer libre des sols.

Ils sont variés. On en retiendra deux ici.

La *nature de la roche-mère* est particulièrement importante, mais non essentielle. Il va de soi qu'une roche riche en minéraux ferromagnésiens comme les roches volcaniques basiques, les péridotites livreront davantage de fer aux sols ; tandis que des granites seront surmontés par des sols à teneurs faibles ou modérées. Des roches comme les grès où les calcaires, renfermant peu de fer, peuvent toutefois supporter des sols ou les oxydes de fer sont importants.

Mais le *facteur* essentiel est avant tout *pédo-climatique*. Les sols des climats chauds et humides contiennent les teneurs les plus élevées ; ceux des régions tempérées et fraîches n'en contiennent pas ou très peu (le fer est alors souvent dans le réseau des minéraux argileux 2/1). Il en résulte que les valeurs obtenues sont très variables et qu'on peut rarement associer une catégorie de sols avec une teneur en oxydes de fer libres.

- Utilisation des résultats.

Les teneurs en oxydes de fer libres sont une bonne indication de l'évolution du sol. Aussi est-ce une caractéristique que l'on doit chercher à mesurer. Par ailleurs, la présence ou l'absence des oxydes de fer libres est susceptible d'avoir une incidence réelle sur le comportement du sol aux engrais phosphatés, sur le comportement hydrique, sur la capacité d'échange en général.

L'utilisation des valeurs chiffrées est souhaitable, mais donne lieu actuellement à quelques discussions. La teneur absolue qui correspond, pour beaucoup de sols, au changement de couleur peut être utilisée. Elle se situe généralement à 2-3% pour le passage sols bruns à fersiallitique ou ferrallitique. Cependant, dans les sols sableux de régions arides, la couleur est nette pour des teneurs plus faibles ; on préconise de rapporter les oxydes de fer libres aux teneurs en argile, ou bien à celles de fer total (déterminées par l'acide chlorhydrique bouillant) et on calcule $Fe L/Fe T$.

Cette valeur est susceptible de varier de manière notable suivant la nature de la roche-mère et celle des minéraux primaires ou secondaires ferrifères. L'utilisation de ce rapport à l'intérieur d'un profil peut au contraire donner des renseignements fort utiles sur la dynamique du fer dans le profil.

5. LES PRODUITS AMORPHES.

Sous cette appellation on trouve une gamme de produits assez variés, purement minéraux ou bien minéraux et organiques.

Les produits amorphes minéraux.

La définition précise de ces produits n'est pas toujours très facile. L'absence de l'état cristallin est souvent mis en question lors du recours à des moyens perfectionnés et plus performants que les rayons X pris généralement comme référence. L'expression anglaise "*X-ray amorphous*" peut être interprétée actuellement comme s'appliquant à des produits véritablement amorphes et d'autres qu'on peut qualifier de cryptocristallins et qui sont intermédiaires entre les états amorphe et cristallin.

Les techniques permettant l'estimation des produits minéraux amorphes sont très proches de celles qui ont été décrites précédemment en ce qui concerne la silice et l'alumine. On peut traiter les échantillons par de la soude diluée tiède, pour extraire les fractions amorphes. Pour dissoudre les oxydes de fer amorphes on peut utiliser une technique à l'acide oxalique-oxalate d'ammonium, dérivée de celle de TAMM et mise en honneur par de nombreux chercheurs⁽¹⁾.

On peut faire à propos de l'emploi de ce réactif un certain nombre d'observations.

S'il est certain, depuis TAMM, que la solution oxalique dissout bien les formes amorphes du fer, on peut se demander si la méthode préconisée dissout bien tous les oxydes amorphes et seulement les oxydes amorphes. Une seule extraction n'est pas assurée de tout dissoudre. Par ailleurs, BARIL et BITTON⁽²⁾ ont montré que la magnétite

(1). SCHWERTMANN, 1964 ; GORBUNOV et al., 1961 ; Mc KEAGUE et DAY, 1966 ; DALY et BINNIE, 1974 ; (2). BARIL et BITTON, 1967.

passait en solution et que par conséquent, dans ce cas précis, il y avait certainement excès de fer.

De plus, le réactif oxalique dissout également des formes organiques chélatées du fer. Le Fe_{Ox} représente le fer amorphe minéral plus une certaine quantité de fer amorphe organique. BASCOMB⁽¹⁾ qui a proposé une méthode pour l'estimation de cette dernière forme, Fep , extraite au pyrophosphate de sodium, pense ainsi que Mc KEAGUE⁽²⁾ que la forme minérale est plutôt $Fe_{Ox} - Fep$. ANDRIESSE⁽³⁾ travaillant sur des sols de Sarawak constate que souvent Fep est supérieur à Fe_{Ox} . Par conséquent, il ne semble pas que tous les cas aient été convenablement interprétés.

BLUME et SCHWERTMANN⁽⁴⁾ ont proposé un rapport $Fe_{Ox}/Fedi$ destiné à apprécier le degré de cristallinité du fer dont ils étudient les variations dans les profils. BALL et BEAUMONT⁽⁵⁾ considèrent que Fep comporte une partie amorphe *stable* associée à une partie *mobile*.

En fait, il faut penser maintenant que ces deux réactifs extraient, le premier davantage de Fe amorphe minéral et le second davantage de Fe organique, mais qu'il y a recouvrement.

Extraction cinétique des produits amorphes minéraux.

Les difficultés d'interprétation des méthodes précédentes ont conduit à rechercher une approche différente, basée sur le fait que les produits amorphes sont beaucoup plus rapidement solubilisés avec un réactif quelconque que les constituants cristallisés. Mais, il est essentiel de préciser le moment où le produit amorphe est dissout et celui où le réactif n'attaque plus que des constituants cristallisés.

Un réactif acide (HCl, 2N à 6N) ou alcalin (soude 0,5N)⁽⁶⁾ est

(1). BASCOMB, 1968 ; (2). Mac KEAGUE, 1966 ; Mac KEAGUE et DAY, 1966 ; (3). ANDRIESSE, 1979 ; (4). BLUME et SCHWERTMANN, 1969 ; (5). BALL et BEAUMONT, 1972 ; (6). SEGALIN, 1968.

Une alternance de traitements acides et alcalins permet d'extraire très rapidement la silice et l'alumine. Les courbes présentent parfois un arrondi très régulier au lieu de la rupture brutale. Ceci est attribué à la présence de minéraux argileux très sensibles aux attaques acido-alcalines comme les halloysites. Il est prudent, dans ce cas, d'utiliser des réactifs acides plus faibles (2 à 4N). Dans les solutions acides on peut doser également le fer. Les extractions montrent qu'il s'agit surtout de produits amorphes ; la goethite est très peu abondante⁽¹⁾.

(1). COLMET-DAAGE et al, 1973.

6. LES COMPLEXES OU CHELATES ORGANO-MINÉRAUX.

Certains métaux, comme le fer ou l'aluminium, peuvent être intégrés dans de grosses molécules organiques où ils cessent d'avoir un comportement ionique. Dans un certain nombre d'opérations de fractionnement du fer libre, le fer "organique" est compris dans celui-ci. Mais les teneurs sont beaucoup plus faibles. Aussi peut-on, le plus souvent, négliger la petite quantité de fer chélaté. Par contre, les formes chélatées sont parfois comparables à celles du fer amorphe, du moins dans certains sols.

Les solutions utilisées font appel à des réactifs susceptibles d'extraire les métaux des complexes dans lesquels ils sont engagés. Ce sont le plus souvent des réactifs alcalins destinés à extraire en même temps de la matière organique.

Une technique très utilisée est celle de BASCOMB⁽¹⁾ au pyrophosphate de sodium. On opère dans un tube à centrifugation. Le fer et l'aluminium sont dosés dans la solution.

Un autre réactif au tétraborate de sodium 0,1N tamponné à pH 9,7 a été préconisé par BRUCKERT et al.⁽²⁾. Ce réactif doit déplacer facilement les complexes comprenant des acides fulviques, comme dans le cas des podzols, tandis qu'il serait peu efficace dans celui des sols bruns acides ou sols bruns ocreux où le fer et l'aluminium seraient déplacés plus facilement par le pyrophosphate de sodium.

Mc KEAGUE et SHEDRICK⁽³⁾ sont d'un avis différent pour les sols du Canada et considèrent que l'extraction du fer et de l'aluminium complexés par l'acide fulvique serait trop faible. Plus récemment BRUCKERT⁽⁴⁾ utilise le rapport Fe/Al des extraits au tétraborate de sodium pour séparer certains sols : les sols bruns, bruns acides,

(1). BASCOMB, 1968 ; (2). BRUCKERT et al., 1970-1979 ; (3). Mc KEAGUE et SHEDRICK, 1977 ; (4). BRUCKERT, 1979.

bruns ocreux ont un rapport Fe/Al inférieur à 1,0, tandis que les sols cryptopodzoliques ou ocre-podzoliques ont un rapport proche de 2,0.

JUO et KAMPRATH⁽¹⁾ traitant des sols tropicaux avec des solutions de chlorure de potassium et de chlorure cuivrique, constatent que, dans des horizons de surface, deux fois plus d'aluminium est extrait. Les auteurs en déduisent que l'aluminium lié à la matière organique est déplacé par le cuivre alors qu'il ne l'est pas par le potassium. Une observation du même genre avait été faite en Caroline du Nord sur les sols organiques;

Il faut rappeler ici la technique de FRANTZMEIER et al⁽²⁾ qui consiste à ajouter du dithionite au pyrophosphate de sodium. Cette technique fournit donc les métaux chélatés par la matière organique mais aussi les oxydes libres. Elle est appliquée à l'étude des podzols.

Le tableau 8D récapitule les résultats qu'on peut obtenir avec les différents réactifs et techniques d'extraction qui ont été présentés dans les pages qui précèdent.

(1). JUO et KAMPRATH, 1979 ; (2). FRANZMEIER, HAJEK et SIMONSON, 1965.

7. LES SELS.

La présence des sels solubles et des sels moyennement ou faiblement solubles peut être déterminée très globalement (cf. chap. 6) par conductimétrie, par acidimétrie etc. Une fois la présence de sels mise en évidence, il peut être nécessaire de les identifier. Mais, s'il est possible de déterminer les anions et les cations, la reconstitution des sels eux-mêmes demeure théorique.

- Détermination des anions.

Les principes des méthodes analytiques ont été développés au chapitre 5. Ils sont rappelés ici pour chaque ion.

Chlorures. Parmi les sels solubles, les chlorures sont certainement parmi les plus abondants et importants. Une extraction à l'eau (rapport sol/eau 1/2) suffit à dissoudre rapidement le chlorure de sodium.

Un dosage gravimétrique, volumétrique, potentiométrique ou conductimétrique permet une estimation des ions chlore.

Sulfates. Il existe dans les sols différents sulfates (cf. chapitre 3). Le plus fréquent est le *sulfate de calcium* (gypse, rarement anhydrite). On traite le sol par l'eau dans le rapport 1/50. Ce sulfate est dissous. A la solution filtrée, on ajoute de l'acétone qui provoque la précipitation du sulfate de calcium qu'on filtre et redissout dans l'eau. On mesure alors la conductivité de la solution et se réfère à une courbe étalon.

On peut également extraire le gypse par une solution de carbonate d'ammonium. Il se produit une double décomposition avec le sulfate de calcium :



La solution qui contient l'ion sulfate est traitée par du chlorure de baryum et on dose le sulfate de baryum formé.

Sulfates ferriques et alcalins (jarosites). On effectue une extraction à chaud par une solution de bicarbonate de sodium 0,5N, et on dose les sulfates par turbidimétrie du sulfate de baryum.

Sulfures. On peut distinguer des *sulfures alcalins* (sodium) solubles et des *sulfures de calcium* et autres métaux (Fe) peu solubles.

a) - *Sulfures solubles*. En atmosphère d'azote, pour éviter toute oxydation, on traite un échantillon par l'acide chlorhydrique et recueille l'hydrogène sulfuré formé dans une solution d'acétate de zinc. On dose le sulfure de zinc formé par iodométrie.

b) - Les *sulfures métalliques* (pyrite, marcassite) traités par l'hydrogène naissant (acide chlorhydrique sur étain) ou bien par une oxydation au four à 1000° en présence d'oxydes de tungstène et de cuivre. On recueille l'hydrogène sulfuré ou l'anhydride sulfureux formé et on le dose par iodométrie.

Carbonates. Tous les carbonates réagissent plus ou moins vivement à l'action d'un acide. La dolomite réagit difficilement à froid, beaucoup mieux à chaud.

Les divers carbonates et bicarbonates alcalins sont très solubles dans l'eau. On peut les doser volumétriquement en présence de phénolphaléine et d'hélianthine.

Les carbonates alcalino-terreux comprennent de la *calcite* et *aragonite* CaCO_3 , de la *dolomite* CaCO_3 , MgCO_3 et de la *magnésite* ou *giobertite* MgCO_3 .

On peut distinguer la calcite de l'aragonite par la réaction de *Meigen* au nitrate de cobalt. On chauffe un minéral ou une poudre pendant quelques minutes et on ajoute quelques gouttes de la solution cobaltique. La calcite donne une couleur bleu pâle tandis que l'aragonite un couleur lilas foncé.

Pour distinguer la calcite de la dolomite, on peut avoir recours à la réaction de *Lemberg* au chlorure ferrique. On chauffe les échantillons quelques minutes et on ajoute quelques gouttes de solution ferrique. La présence de calcite provoque un dépôt immédiat d'hydroxyde ferrique brun, tandis qu'avec la dolomite, le précipité est beaucoup plus discret.

Ces différentes espèces peuvent être reconnues :

- par leur diagramme thermique : la dolomite perd son gaz carbonique entre 700° et 750° tandis que pour la calcite et l'aragonite, le départ a lieu entre 800° et 850°.

- par chauffage et mesure de la perte de poids, si la teneur en carbonates est élevée et la teneur en minéraux argileux faible ; on peut attribuer la perte de poids entre 550° et 1000° aux carbonates⁽¹⁾.

On peut également recourir à la diffraction des rayons X.

Le dosage des carbonates peut s'effectuer de diverses manières.

a) - Par mesure du volume de gaz carbonique dégagé par l'addition d'acide sur un échantillon dans un appareil dit *calcimètre Bernard*⁽²⁾. On compare le volume de gaz formé par l'échantillon avec celui formé par l'attaque d'un poids déterminé de calcite pure, et voisin de celui de l'échantillon.

b) - Par *acidimétrie*. On ajoute à un échantillon de poids connu, un volume déterminé d'acide titré, mais supérieur à la quantité nécessaire pour détruire les carbonates. On titre en retour par une base. Cette méthode est préférable en cas de dolomite.

c) - Pour la distinction entre *carbonate de sodium* et *bicarbonate de sodium*⁽³⁾ on opère en titrant d'abord par un acide en présence de phénolphtaléine jusqu'à disparition de la couleur rose, puis avec de

(1). GALLE et RUNNELS, 1960 ; DEAN, 1974 ; (2). DEMOLON et LEROUX, 1952.

(3). Report N° 1.

l'hélianthine jusqu'à changement de couleur.

Les *Phosphates* existent rarement en quantité importantes dans les sols (0,02 à 0,5%). En raison de ces teneurs réduites, les techniques utilisables pour les constituants beaucoup plus abondants, telles que la diffraction des rayons X, l'analyse thermique etc, ne peuvent permettre d'identifier les phosphates. On a recours à des méthodes chimiques.

Le phosphore *total* peut s'obtenir à l'occasion des analyses totales dont il a été question plus haut (fusions alcalines, attaques acides). Il est toujours possible d'effectuer une attaque particulière pour connaître seulement le phosphore total du sol ; on préconise alors une attaque perchlorique. Le dosage s'effectue alors par une méthode volumétrique ou colorimétrique à l'aide de réactifs molybdiques appropriés

L'extraction des *phosphates solubles* ou facilement extractibles est une opération importante de l'industrie des engrais et de l'agronomie. On rappelle ici quelques-uns des réactifs et des méthodes les plus fréquemment utilisées ; leur nombre est très élevé et on ne tentera pas d'en donner même un résumé.

Parmi les méthodes faisant appel uniquement à des réactifs acides, signalons que les techniques de DYER⁽¹⁾ à l'acide citrique à 1% et TRUOG⁽²⁾ à l'acide sulfurique 0,002N n'extraient que des quantités très faibles de phosphore et sont de moins en moins utilisées

BRAY et KURTZ⁽³⁾ ont préconisé d'ajouter à un réactif acide du fluorure d'ammonium, qui est un complexant et extrait des quantités nettement plus importantes de phosphore du sol. Les mélanges préconisés ont été modifiés à plusieurs reprises.

(1). DYER, 1894 ; (2). TRUOG, 1930 ; (3). BRAY et KURTZ, 1945.

CHANG et JACKSON⁽¹⁾ proposent une technique où on traite le sol successivement par des sels, des acides, des bases, dans le but d'extraire les différentes formes de phosphore : soluble, lié à l'aluminium, au fer, au calcium, occlus etc.

OLSEN⁽²⁾ fait appel à un réactif alcalin le bicarbonate de sodium. DABIN⁽³⁾ a perfectionné cette méthode en y ajoutant du fluorure d'ammonium.

Diverses comparaisons ont été effectuées pour tester les méthodes de dosage. Les résultats dépendent des types de sols et des méthodes.

- Le *phosphore total* des andosols a été examiné par PEREZ MENDEZ et al⁽⁴⁾ à l'aide de sept techniques différentes, en prenant comme référence la méthode aux acides nitrique et fluorhydrique. La méthode de MEHTA et al⁽⁵⁾ à l'acide chlorhydrique alternant avec la soude donne les meilleurs résultats.

- La *carence en phosphore* des sols intertropicaux est appréciée à l'aide de réactifs moins brutaux ; des corrélations entre les résultats analytiques et les résultats des essais agronomiques ont été établies par ROCHE et al⁽⁶⁾. Les sols sont regroupés en 4 catégories en tenant compte de leur texture, degré de saturation, et teneur en aluminium échangeable. Pour chaque catégorie il est possible de préconiser l'emploi de techniques particulières optimales.

Nitrates. L'ion nitrate NO_3^- est identifié à l'aide de la coloration bleue obtenue à la diphénylamine. Le dosage peut être effectué par colorimétrie à l'aide de l'acide phénol di-sulfonique.

(1). CHANG et JACKSON, 1957 ; (2). OLSEN, 1954 ; (3). DABIN, 1967 ;
 (4). PEREZ MENDEZ et al, 1978 ; (5). MEHTA et al, 1954 ;
 (6). ROCHE et al, 1978.

- Détermination des cations.

Les méthodes de dosages des cations sont variées :

Calcium. L'ion calcium peut être identifié à l'aide de la couleur rouge de sa flamme, par précipitation de l'oxalate de calcium.

Le dosage peut être effectué par volumétrie (au permanganate de potassium) de l'oxalate de calcium précipité ; par complexométrie à l'aide de l'EDTA en présence de murexide et de diéthylthiocarbamate ; par photométrie de flamme ; par absorption atomique.

Magnésium. L'ion magnésium peut être identifié par précipitation du phosphate ammoniaco-magnésien.

Le dosage du magnésium peut s'effectuer par volumétrie à partir du précipité de phosphate ammoniaco-magnésien ; par complexométrie à l'EDTA en présence de noir Eriochrome T ; par colorimétrie à l'aide du jaune titane ou de la quinalizarine ; par absorption atomique ; éventuellement par photométrie de flamme.

Potassium et Sodium. Ces deux ions sont difficilement identifiables autrement que par la couleur de la flamme. On peut également recourir à la précipitation de cobaltinitrite pour le premier, de sel d'urane, magnésium et sodium pour le second ⁽¹⁾.

Le dosage de ces cations s'effectue rapidement et avec précision par photométrie de flamme.

(1). MEHLICH, 1948

8. LES IONS ECHANGEABLES.

L'extraction et l'estimation des ions échangeables constituent une des opérations fondamentales de l'étude d'un sol. Elles permettent la caractérisation de son complexe absorbant (les données théoriques et pratiques relatives à ce complexe seront données au chapitre 13).

Les ions échangeables, habituellement dosés, sont Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ , H^+ et Al^{3+} . Un certain nombre d'entre eux sont extraits ensemble : les autres premiers constituent traditionnellement les *bases échangeables* ; l'hydrogène et l'aluminium font l'objet de déterminations particulières.

Actuellement, l'extraction des bases échangeables s'effectue suivant le même principe dans tous les laboratoires. On traite le sol par une solution normale neutre d'acétate d'ammonium. La solution recueillie dans un bécher contient les ions à doser.

On peut faire appel aux techniques suivantes :

- . Ca et Mg par complexométrie, absorption atomique, photométrie de flamme.
- . K et Na par photométrie de flamme.

Lorsqu'on étudie le complexe d'échange d'un sol les résultats sont toujours exprimés en milliéquivalents pour 100 g de sol. La somme des quatre cations constitue la valeur S. Le rapport 100 S/CEC est le degré de saturation, désigné généralement par V.

L'aluminium échangeable est extrait par lessivage à l'aide d'une solution normale de chlorure de potassium (KCl , 1N)⁽¹⁾.

L'aluminium est dosé directement dans la solution potassique par colorimétrie (aluminon ou Eriochrome cyanine R), après avoir réduit et complexé le fer qui peut interférer.

(1). Mc LEAN, 1976 ; ESPIAU et PEYRONEL, 1976 ; TRINH, 1976.

L'aluminium échangeable est exprimé en milliéquivalents pour 100 g ou bien explicité par la formule de KAMPRATH⁽¹⁾ $\frac{Al}{Al+S} \times 100$. Si la valeur est supérieure à 50, l'aluminium est toxique pour la plupart des végétaux cultivés et doit être éliminé par chaulage. On a préconisé de remonter le pH à 6,5 ; c'est coûteux et généralement inutile. On se contentera d'atteindre le pH 5,5.

On a préconisé également de doser l'aluminium extractible à l'acétate d'ammonium tamponné à l'acide acétique à pH 4,8⁽²⁾. Ce réactif atteint, outre l'aluminium échangeable, des formes hydroxylées situées entre les feuillets des minéraux argileux.

L'acidité totale du sol, comprenant $Al_3^+ + H^+$ peut être estimée lors de l'extraction par la solution de chlorure de potassium ou acétate de calcium. On peut titrer l'ensemble par une solution de soude. L'aluminium peut être bloqué par complexation à l'aide d'une solution de fluorure de sodium. La différence est due à l'ion hydrogène.

- Les ions dans les solutions du sol.

La solution du sol est celle qui correspond à la saturation du sol. Pour obtenir cette solution, on place plusieurs centaines de grammes de sol dans une colonne de verre et ajoute la quantité d'eau distillée correspondant à la saturation. Après 24 heures, on déplace la solution par un volume d'eau identique à celui qui fut nécessaire pour amener le sol à saturation. Les ions qui figurent dans la solution sont dits *ions solubles*.

Aluminium soluble. Dans les sols tropicaux⁽³⁾ les teneurs en aluminium exprimées en ppm sont plus élevées en surface qu'en profondeur. Dans les deux cas⁽⁴⁾ les teneurs augmentent avec l'acidité.

(1). KAMPRATH, 1970 ; (2). PRATT et al, 1961 ; (3). JUO, 1977 ;
(4). PEARSON, 1971.

Lorsque l'on étudie les sels présents dans les sols, on procède à leur dissolution par de l'eau dans un rapport sol/eau déterminé (1/2 à 1/10) ou bien par extraction de la pâte saturée. Les extraits ainsi obtenus sont examinés au chapitre 14 (sels solubles), et ne seront pas détaillés ici.

9. CONCLUSIONS.

Les techniques qui ont été passées en revue dans ce chapitre, sont avant tout des méthodes chimiques qui sont en usage dans les laboratoires des sols, souvent depuis fort longtemps. Elles permettent d'obtenir des renseignements sur un certain nombre de constituants dont la connaissance est nécessaire pour résoudre divers problèmes inhérents à l'identification, la classification, la genèse des sols. Elles viennent compléter les techniques qui ont été passées en revue dans le chapitre 7.

Cet ensemble de résultats qui doit être cohérent et se vérifier les uns par les autres est nécessaire avant d'aborder les autres aspects de l'étude chimique du sol.

	a	b	c	d
SiO ₂	14,17	6,36	6,98	4,70
Al ₂ O ₃	44,87	35,25	42,37	43,38
Fe ²⁺ O ₃	17,33	29,34	13,04	16,64
CaO	0,18	0,19	0,03	0,25
MgO	0,13	0,37	tr.	0,09 p.
H ₂ O	20,06	24,31	21,78	21,48
Insol.	3,78	4,25	15,79	13,37
	100,52	100,07	99,89	99,91

Ces analyses mettent en évidence les proportions suivantes d'éléments latéritiques et d'argile².

	Fe ²⁺ O ₃	ÉLÉMENTS LATÉRIQUES		ARGILE
		2Fe ²⁺ O ₃ . 3H ₂ O	+ Al ³⁺ O ₃ . 3H ₂ O	2SiO ₂ . Al ³⁺ O ₃ . 2H ₂ O
a.	17	"	51 p. 100	32 p. 100
b.	"	36 p. 100	47 —	17 —
c.	13	3 —	66 —	18 —
d.	19	"	70 —	11 —

	428	429	433
SiO ₂	22,20	13,50	15,78
Al ³⁺ O ₃	35,80	31,93	15,37
Fe ²⁺ O ₃	17,80	1,90	34,73
FeO	1,40	0,29	0,92
MgO	2,25	tr.	0,07
CaO	2,02	0,06	0,28
K ₂ O + Na ₂ O	0,45	tr.	0,30
TiO ₂	1,05	0,06	2,88
P ²⁺ O ₅	"	0,11	tr.
H ₂ O +	16,60	15,10	13,28
—	"	0,76	2,72
Quartz	"	36,64	14,02
	99,57	100,35	100,35

	Al ³⁺ O ₃ . 3H ₂ O	Al ³⁺ O ₃ . H ₂ O	2Fe ²⁺ O ₃ . 3H ₂ O	2SiO ₂ . Al ³⁺ O ₃ . 2H ₂ O	TiO ₂
a.	"	21	22	56	+ (1,2Aq) 1
b.	49	"	4	47	(0,3Aq) "

	Al ³⁺ O ₃ . 3H ₂ O	2Fe ²⁺ O ₃ . 3H ₂ O	2SiO ₂ . Al ³⁺ O ₃ . 2H ₂ O + 1Aq	TiO ₂ . 2H ₂ O
	3	48	44	5

	437	437 ^m	438	438 ^m	439	439 ^m
SiO ₂	0,62	0,63	0,45	0,48	5,80	10,88
Al ³⁺ O ₃	9,80	9,97	14,48	15,31	10,05	18,85
Fe ²⁺ O ₃	69,96	71,21	62,09	64,06	21,70	40,71
TiO ₂	1,57	1,60	"	1,64	0,46	1,80
H ₂ O +	14,40	14,66	16,30	17,24	13,35	25,04
—	1,90	1,93	1,28	1,32	1,45	2,72
Insoluble	2,67	"	6,29	"	47,60	"
	100,92	100,00	100,85	100,00	100,91	100,00

	Al ³⁺ O ₃ . 3H ₂ O	2Fe ²⁺ O ₃ . 3H ₂ O	Fe ²⁺ O ₃	2SiO ₂ . Al ³⁺ O ₃ . 2H ₂ O	TiO ₂ . 2H ₂ O	TiO ₂
437	22	65	9	2	"	2
438	14	79	5	1	"	1
439	16	48	"	33 (+ 5 Aq)	3	"

Tableau 8-A. Composition centésimale et constitution minéralogique. in A. LACROIX. La Minéralogie de Madagascar, t.3, 1926.

I. Minéraux constitutifs des Roches	II. Minéraux argileux et Sels	III. Oxydes et Hydroxydes	IV. Fer complexé et chelaté
<p>Péridots (olivine) Grenats Pyroxènes-Amphiboles Micas Spinelles (Magnétite-chromite) Pyrite, marcassite Sidérose</p>	<p>Chlorites Vermiculites Illites Smectites (dont nontronite) Kandites Jarosites</p>	<p>A. Cristallisés. Hématite-Maghémite Goethite-Lépidocrocite Ferrihydrite B. Amorphes. Stilpnosidérite et autres formes</p>	<p>Diverses fractions organiques des horizons humifères Horizons B des Podzols</p>

Tableau 8.B - Les différents constituants ferrifères des roches et des sols.

Le fer libre du sol correspond aux colonnes III et IV.

REACTIF	TYPE DE PRODUIT MIS EN SOLUTION	AUTEUR	ANNEE
Acide oxalique	Produits amorphes	TAMM	1922
	" "	LUNBLAD	1934
Acide oxalique + oxalate NH ₄ , pH 3,7	Produits amorphes	SCHWERTMANN	1973
		SCHWERTMANN	1964
Acide oxalique + oxalate NH ₄ , à pH 3,7 + U-V	Oxydes de fer libres	De ENDREDY	1963
Hydrogène sulfuré	Oxydes de fer libres	DROSDOFF et TRUOG	1935
Sulfure de Na + acide	" "	DROSDOFF	1941
Mg + tampon oxalique- oxalate de K pH 3,7 - 4,2	Oxydes de fer libres	JEFFRIES	1946
Al + tampon tartrique à pH 6,4	" "	DION	1949
Dithionite de sodium	Oxydes de fer libres	DEB	1950
	" "	AGUILERA-JACKSON	1953
	" "	MEHRA-JACKSON	1960
	" "	HALDANE	1955
	" "	KILMER	1960
	" "	Mc KENZIE	1954
	" "	MITCHELL-Mc KENZIE	1954
	" "	HOLMGREN	1967
	" "	TSYURUPA	1961
Dithionite + Ac.oxalique	Oxydes de fer libres	DUCHAUFOR-SOUCHIER	1966
Acide chlorhydrique extract. cinétique	Produits amorphes	SEGALEN	1968

Tableau 8.C. - Techniques d'extraction de sesquioxides de fer libre.

Types de constituants ou produits	I. Minéraux des roches II. Minéraux argileux et sels III. Oxydes et hydroxydes cristallisés IV. Oxydes et hydroxydes amorphes V. Complexes et chélatés
Fusion aux fondants	I + II + III + IV + V ou Fe-T
Réactifs acides	II, III, IV, V quelques minéraux de I (micas, pyrites, spinelles, sidérose) ou Fe A
Réactifs au dithionite de sodium simple ou en mélange	III, IV + V Fe D
Réactifs à l'acide oxalique avec U.V	III, IV, V Fe D
Réactifs à l'acide oxalique sans U.V	IV, V Fe Ox
Réactifs au pyrophosphate de sodium	V Fe P
au tétraborate de sodium	V Fe P
(primaires	Fe T - Fe A
(combinées	Fe A - Fe D
Les Formes (libres cristallisées	Fe D - Fe Ox
(libres amorphes	Fe Ox - Fe P
(chélatées	Fe P

Tableau 8.D - Les principales formes de fer des sols.

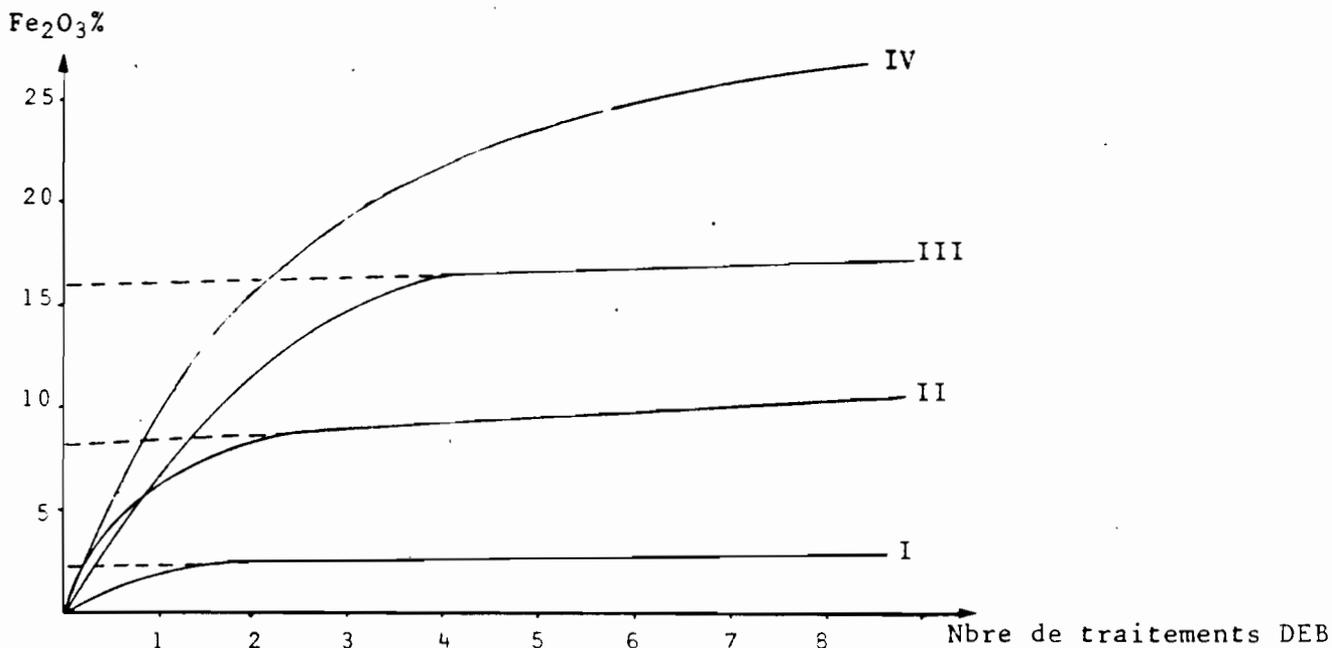


Fig.8-1 : Courbes de dissolution des oxydes de fer libres, montrant qu'un nombre variable d'extractions est nécessaire pour atteindre un palier: I,II,III. IV : un palier n'est pas atteint, ce qui indique la présence de minéraux primaires ferrifères.

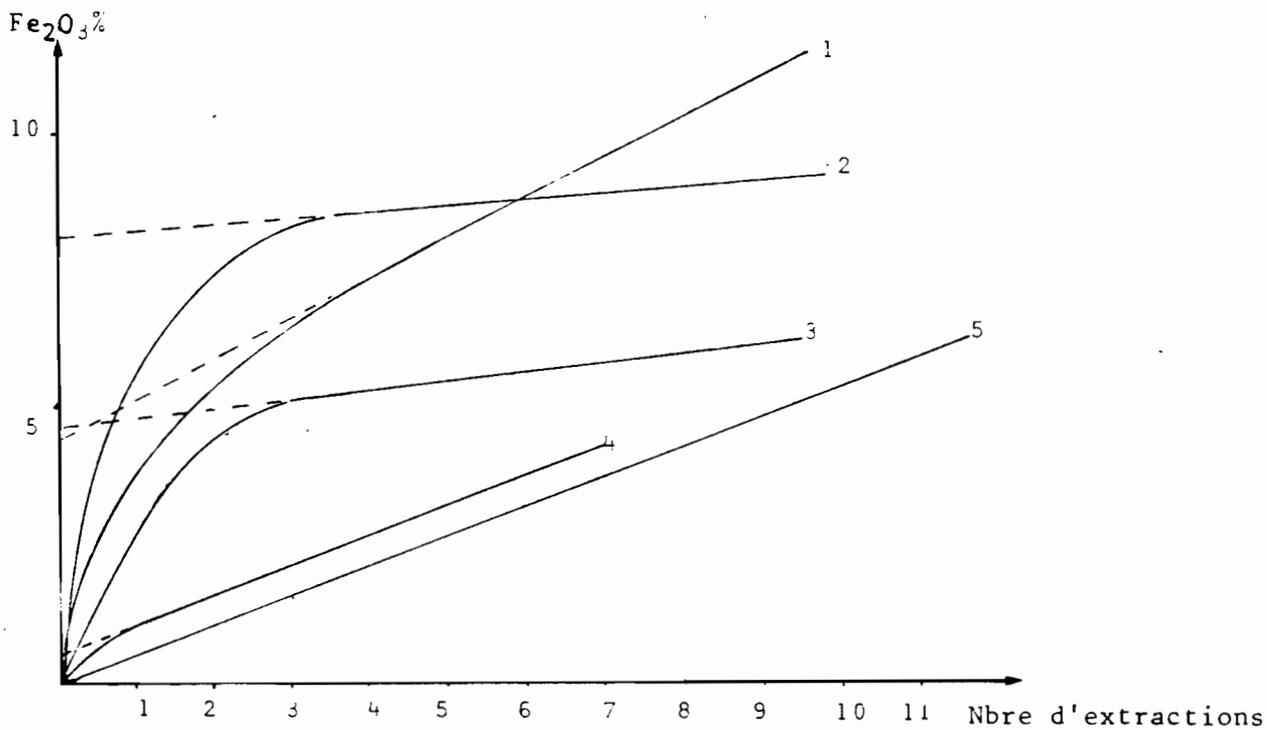


Fig.8-2 : Courbes de dissolution des oxydes de fer amorphes. 1,2,3,4: le changement de pente permet de calculer le pourcentage de produits amorphes dissous. 5: pas de produit amorphe.

DEUXIEME PARTIE

BIBLIOGRAPHIE

- ADAMS (J.M.), EVANS (S.), 1979 - Determination of the cation exchange capacity (layer charge) of small quantities of clay minerals by nephelometry.
Clays and clay minerals, 27, 2, pp. 137-139.
- AGUILERA (N.), JACKSON (M.L.), 1953 - Iron oxide removal from soils and clays.
Proc. Soil Sci. Soc. Am., 17, 4, pp. 359-364.
- ALEXIADES (C.A.), JACKSON (M.L.), 1965 - Quantitative determination of vermiculite in soils.
Soil Sci. Soc. Am. Proc., 29, pp. 522-527.
- ALEXIADES (C.A.), JACKSON (M.L.), 1956 - Quantitative clay mineralogical analysis of soils and sediments.
Clays clay minerals, 14, pp. 35-42.
- ANDERSON (J.U.), 1963 - An improved pre-treatment for mineralogical analysis for samples containing organic matter.
Clays clay minerals, 10, pp. 380-388.
- ANNE (P.), 1945 - Dosage rapide du carbone organique du sol.
Ann. Agron. 2, pp. 161-171.
- AOMINE (S.), JACKSON (M.L.), 1959 - Allophane determination in Ando Soils by cation exchange capacity delta value.
Proc. Soil Sci. Soc. Am., 23, pp. 210-214.
- AUDRY (P.), COMBEAU (A.), HUMBEL (F.X.), ROOSE (E.), VIZIER (J.F.), 1973 - Essai sur la dynamique actuelle des sols.
133 p. + fiches techniques. Miméo. ORSTOM.
- BARIL (R.), BITTON (G.), 1967 - Anomalous values of free iron in some Quebec soils containing magnetite.
Can. J. Soil Sci. 47, pp. 261.
- BARSHAD (I.), 1965 - Thermal analysis techniques for mineral identification and mineralogical composition.
In Black (Ed.) Methods of soil analysis, pp. 699-742.

- BASCOMB (C.L.), 1968 - Distribution of pyrophosphate extractable iron and organic carbon in soils of various groups.
J. Soil Sci., 19, pp. 251-268.
- BENNEMA (J.), 1966 - The calculation of CEC for 100g clay with correction for organic carbon. Classification of Brazilian soils.
EPTA, Rep., 2197, Rome, FAO.
- BEUTELSPACHER (H.), VAN DER MAREL (H.W.), 1968 - Atlas of electron microscopy of clay minerals and their admixtures.
Elsevier, New York.
- BLACK (C.A.), 1965 - Methods of soil analysis. Pt1 Physical and mineralogical properties including statistics of measurement and sampling, 770 p. T.2 Chemical and microbiological properties.
- BLUME (H.P.), SCHWERTMANN (U.), 1969 - Genetic evaluation of the profile distribution of aluminium, iron and manganese oxides.
Soil Sci. Soc. Am. Proc. 33, pp. 438-444.
- BOISSEZON (P. de), 1977 - Essai de détermination du rôle des matières organiques dans la capacité d'échange des sols.
Science du Sol, AFES, 2, pp. 61-68.
- BONFILS (P.), DUPUIS (M.), 1969 - Etude de la dispersion des colloïdes du sol à l'aide de vibreurs ultrasonores.
Bull. Assoc. Fr. Et. Sol, 1, pp. 13-22.
- BOURGET (S.J.), TANNER (C.B.), 1953 - Removal of organic matter with sodium hypobromite for particle size analysis of soils.
Canad. J. Agric. Sci. 33, pp. 579-585.
- BOWER (C.A.), GOERTZEN (J.O.), 1959 - Surface area of soils and clays by an equilibrium ethylene glycol method.
Soil Sci., 87, pp. 289-292.
- BOYUCOS (G.J.), 1927 - The hydrometer as a new method for the mechanical analysis of soils.
Soil Sci., 23, pp. 343-353.
- BRAMMER (H.), BRINCKMAN (R.), 1977 - Surface-water gley soils in Bangladesh : Environment, landforms and soil morphology.
Geoderma, 17, pp. 91-109.
- BREWER (R.), 1964 - Fabric and mineral analysis of soils.
J. Wiley and Sons, New York.. , 470 p.

- BROWN (G.), Ed. 1961 - X-ray identification and crystal structures of clay minerals.
Mineralogical Society, London.
- BRUCKERT (S.), 1979 - Classification des sols bruns ocreux et crypto-podzoliques par analyse des extraits tétraborates tamponnés à pH 9,5.
Geoderma, 22, pp. 205-242.
- BRUCKERT (S.), SOUCHIER (B.), 1975 - Mise au point d'un test de différenciation chimique des horizons cambique et spodique.
C.R. Acad. Sci. (Paris), D, 280, pp. 1361-1364.
- BRUCKERT (S.), BRETHERS (A.), SOUCHIER (B.), 1975 - Humification et distribution des complexes organométalliques des sols brunifiés et podzolisés.
C.R. Acad. Sci. (Paris), 280, pp. 1237-1240.
- BRUNAUER (S.), EMMETT (P.H.), TELLER (E.), 1938 - Adsorption of gases in multimolecular layers.
J. Am. Chem. Soc. 60, pp. 309-319.
- BRYDON (J.E.), DAY (J.H.), 1969 - Use of the Fieldes and Perrott sodium fluoride test to distinguish the B horizons of podzols in the field.
Can. J. Soil Sci., 50, pp. 35-41.
- CHAMINADE (R.), 1946 - Sur une méthode de soage de l'humus dans les sols.
Ann. Agron., pp. 119-132.
- CHANG (S.C.), JACKSON (M.L.), 1957 - Fractionation of soil phosphorus.
Soil Sci., 84, pp. 133-144.
- CHARLOT (G.), 1961 - Dosages colorimétriques des éléments minéraux. Principes et méthodes.
Masson, Paris, 379 p.
- CHARLOT (G.), 1974 - Chimie analytique quantitative.
I. Méthodes chimiques et physico-chimiques, 349 p.
II. Méthodes sélectionnées d'analyse chimique des éléments, 595 p.
Masson, Paris;
- CHAUSSIDON (J.), 1972 - Application of infra-red spectroscopy in the study of clay minerals.
Ceramurgia, 3, pp. 210-213.

- CLAISSE (G.), 1968 - Etude expérimentale de l'analyse aux trois acides. Comportement du quartz à l'attaque triacide. Cah. ORSTOM, Sér. Pédol., VI, 2, pp. 129-149.
- CLAISSE (G.), 1972 - Etude sur la solubilisation du quartz en voie d'altération. Cah. ORSTOM, Sér. Pédol., X, 2, pp. 92-122.
- COLMET-DAAGE (F.) et al, 1967-1969 - Caractéristiques de quelques sols d'Equateur dérivés de cendres volcaniques. Cah. ORSTOM, Sér. Pédol., 5, pp. 3-38 ; V, pp. 363-391 ; VII, pp. 493-560.
- COLMET-DAAGE (F.), GAUTHEYROU (J. et M.), de KIMPE (C.), 1973 - Etude des sols à allophane dérivés de matériaux volcaniques des Antilles et Amérique latine à l'aide de techniques de dissolution différentielle. 1ère partie. Etude des produits solubilisés. Cah. ORSTOM, Sér. Pédol., XI, 2, pp. 97-120.
- COMBEAU (A.), 1960 - Observations sur certains facteurs de rétention de l'eau par le sol pour diverses valeurs remarquables du pF. Application à quelques types de sols tropicaux. Mimeo. ORSTOM, 22 p., 9 fig.
- DABIN (B.), 1967 - Méthode Olsen modifiée. Cah. ORSTOM, Sér. Pédol., V, 3, pp. 278-286.
- DABIN (B.), BRION (J.C.), 1966 - Application des dosages automatiques à l'analyse des sols. (Fer libre). Cah. ORSTOM, Sér. Pédol., IV, 1, pp. 77-103.
- DABIN (B.) et coll., 1966 - Application des dosages automatiques à l'analyse des sols : Alumine, fer, titane totaux ; Fer libre. Cah. ORSTOM, Sér. Pédol., IV, 1, pp. 77-103.
- DABIN (B.), THOMANN (C.), 1970 - Etude comparative de deux méthodes de fractionnement des composés humiques (méthode de Tyurin et méthode électrophorétique). Init. Doc. Tech. ORSTOM, N° 16, 66 p.
- DALY (B.K.), BINNIE (H.J.), 1974 - A leaching method for the extraction of acid-oxalate soluble aluminium and iron from soil in conjunction cation exchange leachings. Commun. Soil Sci. Plant Anal. 5, 6, pp. 507-514.

- DARMOIS (R.), DARMOIS (J.), 1972 - Détermination des surfaces spécifiques des poudres à l'aide d'un agent tensio-actif.
Chim. Anal., 54, 3, pp. 142-146.
- DEAN (W.E. Jr.), 1974 - Determination of carbonate and organic matter in calcareous sediments and sedimentary rocks by loss on ignition : comparison with other methods.
Jour. Ptrol., 44, 1, pp. 242-248.
- DEAN (L.A.), RUBINS (E.J.), 1947 - Anion exchange in soils. 1. Exchangeable phosphorus and the anion exchange capacity.
Soil Sci., 63, pp. 377-387.
- DEB (B.C.), 1950 - Estimation of free iron oxides in soils and clays and their removal.
J. Soil Sci., 1, pp. 212-220.
- DE ENDREY (A.S.), 1963 - Estimation of free iron oxides in soils and clays by a photolytic method.
Clay Min. Bull. 29, 5, pp. 209-217.
- DE LANGE (G.J.), 1976 - Roentgen diffractie aan kleinemineralen van enkele Noordze monstere.
Internat. Report N.I.O.Z., 6, 25 p.
- DEMOLON (A.), LEROUX (D.), 1952 - Guide pour l'étude expérimentale du sol.
Gauthier-Villars, Paris, 252 p.
- DION (H.G.), 1944 - Iron oxide removal from clays and its influence on base exchange properties and Xray diffraction patterns of the clays.
Soil Sci., 58, pp. 411-424.
- DOUGLAS (A.L.), FIESSINGER (F.), 1971 - Degradation of clay minerals by H₂O₂ treatments to oxidize organic matter.
Clays and clay minerals, 19, pp. 67-68.
- DROSDOFF (M.), 1941 - The determination of free iron oxides in soil colloids.
Proc. Soil Sci. Soc. Am., 6, pp. 131-132.
- DROSDOFF (M.), TRUOG (E.), 1935 - A method for removing and determining the free iron oxides in soil colloids.
J. Am. Soc. Agron., 27, pp. 312-317.

- DUCHAUFOR (Ph.), JACQUIN (F.), 1964 - Note sur une méthode de fractionnement des composés humiques et son application à l'étude de la pédogenèse.
VIII^o Congr. Internat. Science Sol, III, pp. 87-94.
- DUCHAUFOR (Ph.), JACQUIN (F.), 1966 - Nouvelles recherches sur l'extraction et le fractionnement des composés humiques.
Bull. de l'ENSAM, 8, 1, pp. 3-24.
- DUCHAUFOR (Ph.), SOUCHIER (B.), 1966 - Note sur une méthode d'extraction combinée de l'aluminium et du fer libres dans les sols.
Science du Sol, 1, pp. 17-29.
- DUCHAUFOR (Ph.), SOUCHIER (B.), 1977 - Pédologie. Tome 1.
Pédogenèse et classification (DUCHAUFOR), 477 p.
- DUCHAUFOR (Ph.), SOUCHIER (B.), 1979 - Pédologie, 2, Constituants et propriétés du sol par BONNEAU et SOUCHIER.
Complexes organo-minéraux par S. BRUCKERT, pp. 187 à 209.
- DÜMLER (H.), SCHRÖDER (O.), 1965 - Zur qualitativen und quantitativen roentgenographischen Bestimmung von Dreisicht ton mineralen in Böden.
Z. Pflanz. Düng. Bodenk., 109, pp. 35-47.
- DYAL (R.S.), HENDRICKS (S.B.), 1950 - Total surface of clays in polar liquids as a characteristic index.
Soil Sci., 69, 6, pp. 421-432.
- EDWARDS (A.P.), BREMNER (J.M.), 1967 - Dispersion of soil particles with sonic vibration.
J. Soil Sci., 18, pp. 47-63.
- EGAWA (T.), SATO (A.), NASHIMURA (T.), 1960 - Release of OH ions from clay minerals treated with various anions with special reference to the structure and chemistry of allophane.
Adv. Clay Sci., 2, pp. 252-262.
- ESPIAU (P.), PEYRONEL (A.), 1976 - L'acidité d'échange dans les sols. Méthode de détermination de l'aluminium échangeable et des protons échangeables.
Science du Sol, 3, pp. 161-175.

- FARMER (V.C.), Ed., 1974 - The infra-red spectra of minerals.
Min. Soc. London.
- FARRINGTON (J.W.), QUINN (J.C.), 1971 - Comparison of sampling and extraction techniques for fatty acids in recent sediments.
Geochim. Cosmo. Chim.
Acta, 35, pp. 735-741.
- FIELDES (M.), PERROTT (K.W.), 1966 - The nature of allophane in soils
3. Rapid field and laboratory test for allophane.
New Zealand, J. Sci., 9, pp. 623-629.
- FOSTER (M.D.), 1953 - The determination of free silica and free alumina in montmorillonites. Geochim. Cosmo.
Acta, 3, pp. 143-154.
- FRANZMEYER (D.R.), HAJEK (B.F.), SIMONSON (C.H.), 1965 - Use of amorphous materials to identify spodic horizons.
Proc. Soil Sci. Soc. Am., pp. 737-743.
- FRIPIAT (J.J.), 1960 - Application de la spectroscopie infra-rouge à l'étude des minéraux argileux.
Bull. Gr. Fr. Argiles, 12, 7, pp. 25-41.
- FRIPIAT (J.J.), CHAUSSIDON (J.), J'ELLI (A.), 1971 - Chimie physique des phénomènes de surface. Application aux oxydes et aux silicates.
Masson, Paris, 387 p.
- GALLEZ (A.), JUO (A.S.R.), HERBILLON (A.J.), 1976 - Surface and charge characteristics of selected soils in the tropics.
Soil Sci. Soc. Am., J., 40, pp. 601-608.
- GEDROIZ (K.K.), 1918-1919 - On the adsorptive power of soils.
J. Exp. Agron. (URSS), 19, pp. 269 ; 20, p. 31.
- GESSNER (H.), 1936 - L'analyse mécanique.
Dunod, Paris, 263 p.
- GILKES (R.J.), SUDDHIPRAKARN (A.), ARMITAGE (T.M.), 1980 - Scanning electron microscope morphology of deeply weathered granite.
Clays and clay minerals, 28, 1, pp. 29-34.
- GILLMAN (G.P.), 1979 - A proposed method for the measurement of exchange properties of highly weathered soils.
Aust. J. Soil Res., 17, pp. 129-139.

- GORBUNOV (N.I.), DZYADEVICH (G.S.), TUNIK (B.M.), 1961 - Methods of determining non silicate amorphous and crystalline sesquioxides in soils and clays.
Sov. Soil Sci., 11, pp. 1252-1259.
- GORSUCH (T.T.), 1970 - The destruction of organic matter.
Pergamon Press, 152 p.
- GREENLAND (D.J.), OADES (J.M.), 1968 - Iron hydroxides and clay surfaces.
9th Int. Cong. Soil Sci., Trans. (Adelaide), 1, pp. 657-668.
- HALDANE (A.D.), 1956 - Determination of free iron oxides in soils.
Soil Sci., 86, 6, pp. 483-489.
- HANG (P.T.), BRINDLEY (G.W.), 1970 - Determination of surface areas and cation exchange capacities (methylene blue adsorption by clay minerals).
Clays and clay minerals, 18, 4, pp. 203-212.
- HARRASOWITZ (H.), 1926 - Laterit.
Fortschritte des geologic und Paläontologie, 4, pp. 253-566.
- HARRISON (J.B.), 1933 - The katamorphism of igneous rocks.
Harpenden, England, 79 p.
- HASHIMOTO (I.), JACKSON (M.L.), 1960 - Rapid dissolution of allophane and kaolinite-halloysite after dehydration.
Clays clay minerals, 7, pp. 102-113.
- HEILMAN (M.D.), CARTER (D.L.), GONZALEZ (C.L.), 1965 - The ethylenglycol monoethyl ether technique for determining soil surface area.
Soil Sci., 100, pp. 409-413.
- HENIN (S.), TURC (L.), 1950 - Essai de fractionnement des matières organiques du sol.
IV^o Cong. Internat. Sci. Sol (Amsterdam) I, pp. 152-145.
- HISSINK (J.), 1925 - Base exchange in soils.
Trans. Faraday Soc., 20, pp. 560-562.
- HOLMGREN (G.G.S.), 1967 - A rapid citrate dithionite extractable iron procedure.
Proc. Soil Sci. Soc. Am., 31, pp. 210-211.
- JACKSON (M.L.), 1964 - Chemical composition of soils. In Bear chemistry of the soil.
ACS Monog. 160, pp. 71-141.
- JACKSON (M.L.), 1968 - Soil chemical analysis, advanced course.
Dept Soil Science, University of Wisconsin ; Madison, Wis., 894 p.

- JEFFERY (P.G.), 1970 - Chemical methods of rock analysis.
Pergamon Press, Oxford, 507 p.
- JEFFRIES (C.D.), 1946 - A rapid method for the removal of free iron oxides, prior to the petrographic analysis.
Proc. Soil Sci. Soc. Am., 6, pp. 131-132.
- JONES (A.G.), 1960 - Analytical chemistry.
Butterworth's scientific publication, London, 268 p.
- JUO (A.S.R.), 1977 - Soluble and exchangeable aluminium in ultisols and alfisols in West Africa.
Comm. in Soil Sci. and Pl. Anal., 8, 1, pp. 17-35.
- JUO (A.S.R.), KAMPRATH (E.J.), 1979 - Copper chloride as an extractant for estimating the reactive aluminium pool in acid soils.
Soil Sci. Soc. Am. J., 43, pp. 35-38.
- KAMPRATH (E.I.), 1970 - Exchangeable Al as a criterion for liming leached mineral soils.
Soil Sci. Soc. Am. Proc., 34, pp. 252-254.
- KANNO (I.), ARIMURA (S.), 1967 - Dispersion of humic allophane soils with supersonic vibration.
Soil Sci. Pl. Nutr., 13, pp. 165-170.
- KINTER (E.B.), DIAMOND (S.), 1958 - Gravimetric determination of monolayer glycerol complexes of clay minerals.
Proc. 5th Nat. Conf. Clays and clay mineral. Nat. Acad. Sci. Res. Coun. Publ., 566, pp. 318-333.
- KOLTHOFF (I.M.), SANDELL (E.B.), 1952 - Textbook of quantitative inorganic analysis.
Mac Millan, New York, 759 p.
- KONONOVA (M.M.), 1966 - Soil organic matter.
Pergamon Press, 544 p.
- KUBIENA (W.), 1938 - Micropedology.
Collegiate Press Amer. Iowa.
- LACROIX (A.), 1913 - Les latérites de Guinée et les produits d'altération qui leur sont associés.
Nelles Archives Museum Hist. Nat., 5, 5, pp. 255-358.
- LACROIX (A.), 1926 - La minéralogie de Madagascar.
Challamel, Paris, 3 vol.

- LAVKULICH (L.M.), WIENS (J.H.), 1970 - Comparison of organic matter destruction by hydrogen peroxide and sodium hypochlorite and its effect on selected mineral constituents.
Soil Sci. Soc. Am. Proc., 34, pp. 755-758.
- LAWRIE (D.C.), 1961 - A rapid method for the determination of approximate surface areas of clays.
Soil Sci., 92, pp. 188-191.
- LEFEVRE (P.), 1961 - Contribution à l'étude de la capacité d'échange et des bases échangeables des sols non calcaires ; capacité d'échange. Discussion et choix des méthodes.
Ann. Agron., 12, 2, pp. 169-202.
- LENEUF (N.), 1973 - Observations stéréoscopiques sur les figures de corrosion du quartz dans certaines formations superficielles.
Cah. ORSTOM, XI, 1, pp. 43-56.
- LLIBOUTRY (L.) 1960 - Physique de base pour biologistes, médecins, géologues.
Masson, Paris, 368 p.
- LOISELEUR (J.), 1963 - Techniques de laboratoire. T.1 Chimie physique ; chimie biologique.
Masson, Paris, 742 p.
- LUNDBLAD (K.), 1934 - Studies on podzols and brown forest soils
Soil Sci., 37, pp. 137-155.
- Mac KEAGUE (J.A.), 1966 - An evaluation of 0,1 M pyrophosphate and pyrophosphate dithionite in comparison with oxalate as extractants of the accumulation products in podzols and some other soils.
Can. J. Soil Sci., 47, pp. 95-99.
- Mac KEAGUE (J.A.), DAY (J.H.), 1966 - Dithionite and oxalate extractable Fe and Al as aids in differentiating various classes of soils.
Can. J. Soil Sci., 46, pp. 13-22.
- Mac KEAGUE (J.A.), SHELDRIK (B.H.), 1977 - Sodium hydroxide tetraborate in comparison with sodium pyrophosphate as an extractant of "complexes" characteristic of spodic horizons.
Geoderma, 19, pp. 97-104.
- Mac KENZIE (R.C.) Ed., 1970 - Differential thermal analysis.
Academic Press London, New York, 775 p.

- Mac KENZIE (R.C.), 1952 - A micromethod for determination of cation exchange capacity of clays.
Clay Min. Bull., 1, pp. 203-205.
- Mac LEAN (E.O.), 1965 - Aluminium. in C.A. Black (Ed.). Methods of soil analysis Pt 2. Agronomy 9.
Am. Soc. Agron. Madison Wis., pp. 978-998.
- MAIGNIEN (R.), 1968 - Manuel de prospection pédologique.
Init. Doc. Tech. ORSTOM, n° 11, 132 p.
- MANIL (G.), 1959 - Aspects pédologiques du problème de la classification des sols.
Pédologie, IX, pp. 214-226.
- MEHLICH (A.), 1945 - Effect of type of soil colloïd on cation adsorption capacity and on exchangeable hydrogen and calcium as measured by different methods.
Soil Sci., 60, pp. 289-304.
- MEHLICH (A.), 1948 - Determination of cation and anion exchange properties of soils.
Soil Sci., 66, 6, pp. 429-445.
- MEHRA (O.P.), JACKSON (M.L.), 1960 - Iron oxide removal from soils and clays by a dithionite citrate system buffered with sodium bicarbonate.
Nat. Conf. Clays clay Min., 7, 1958, Pergamon Press, pp. 317-327.
- MITCHELL (B.D.), SMITH (B.F.L.), 1974 - The removal of organic matter from soil extracts by bromine oxidation.
J. Soil Sci., 25, pp. 239-241.
- NELSEN (F.M.), EGGERTSEN (F.T.), 1958 - Determination of surface area. Adsorption measurements by a continuous flow method.
Chem. Ind., 30, 8, pp. 138-198.
- OLLAT (C.), COMBEAU (A.), 1960 - Méthodes de détermination de la capacité d'échange et du pH d'un sol. Relations entre le complexe absorbant et le pH.
Sols Africains, V, 3, pp. 343-380.
- OLSEN (S.R.), 1954 - Estimation of available phosphorus in soils by extraction with sodium bicarbonate.
USDA, Circ., 939, p.28.

- OLSON (L.C.), BRAY (R.H.), 1938 - The determination of the organic base exchange capacity of soils.
Soil Sci., 45, pp. 483-496.
- PEARSON (R.W.), 1971 - Introduction of a symposium. The soil solution.
Soil Sci. Soc. Am. Proc., 35, pp. 417-420.
- PEECH (M.), 1945 - Determination of the exchange capacity and exchangeable bases in soils.
Soil Sci., 59, pp. 13-24.
- PELLOUX (P.), DABIN (B.), FILLMANN (G.), 1971 - Méthode de détermination des cations échangeables et de la capacité d'échange des sols.
Miméo., ORSTOM.
- PEREZ MENDEZ (J.A.), GUTTIEREZ JEREZ (F.), FERNANDEZ CALDAS (E.), TRUJILLOJAEINTO DEL CASTILLO (I.), 1978 - Etude comparative de méthodes pour la détermination du phosphore total dans divers types d'andosols.
Science du Sol, 4, pp. 241-250.
- PINTA (M.), 1962 - Recherche et dosage des éléments traces.
Dunod, Paris, 726 p.
- PINTA (M.), Ed. 1971 - Spectrométrie d'adsorption atomique. Tome 1. Principes généraux. Tome 2. Application à l'analyse chimique, 793 p.
- PINTA (M.), 1971 - Méthodes physiques d'analyse et de contrôle des oligo-éléments.
Ann. Nutr. Alim., 25, B21 à B57.
- POPE (C.G.), 1978 - Gaz adsorption measurements in the characterization of soils and clay samples.
New Zealand, J. Sci., 21, pp. 615-618.
- PRATT (R.F.), BAIR (F.L.), 1961 - A comparison of three reagents for the extraction of aluminium from soils.
Soil Sci. Soc. Am. Proc., 91, 6, pp. 357-359.
- PRUVOT (P.), 1972 - Spectrophotométrie de flamme.
Gauthier-Villars, Paris, 831 p.
- PURI (A.N.), 1949 - Soils, their physics and chemistry.
Rheinhold Pub. Co. New York.
- PURI (A.N.), MURARILK), 1963 - Studies in surface area measurements of soils I Comparison of various methods.
Soil Sci., 96, 5, pp. 331-336.

- QUANTIN (P.), 1972 - Les Andosols. Revue bibliographique des connaissances actuelles.
Cah. ORSTOM, Sér. Pédol., X, 3, pp. 273-301.
- QUANTIN (P.), LAMOUREUX (M.), 1974 - Adaptation de la méthode cinétique de Ségalen à la détermination des constituants minéraux de sols variés.
Cah. ORSTOM, Sér. Pédol., XII, 1, pp. 13-46.
- RICHARDS (L.A.), Ed., 1954 - Diagnosis and improvement of saline and alkali soils.
U.S. Salinity laboratory. Dept. Agric. Handbook 60, 160 p.
- RINGBOM (A.), 1967 - Les complexes en chimie analytique.
Dunod, Paris, 369 p.
- ROBERT (M.), TESSIER (D.), 1974 - Méthode de préparation des argiles des sols pour les études minéralogiques.
Ann. Agron., 25, pp. 859-882.
- RODIER (J.), L'analyse de l'eau (t. 1 et 2).
Dunod Technique, Paris, 629 et 364 p.
- ROCHE (P.), GRIERE (L.), CALBA (H.), BABRE (D.), FALLAVIER (P.), 1978 - La carence en phosphore des sols intertropicaux et ses méthodes d'appréciation.
Science du sol, 4, pp. 251-268.
- ROGERS (A.F.), KERR (P.F.), 1942 - Optical mineralogy.
Mc Graw Hill, New York, London, 390 p.
- SCHWARZENBACH (G.), 1960 - Complexométric titrations.
Methnen London ; Interscience Publ., New York, 132 p.
- SCHWERTMANN (U.), 1959 - Die Fraktionierte Extraktion der freien Eisenoxide in Bödenrhre minerologischen Formen und Entstehungsweisen.
Z. Pfl. Ern. Dung Bodenk. 84, pp. 194-204.
- SCHWERTMANN (U.), 1964 - Differenzierung der Eisenoxide des Bodens durch Extraktion mit Ammonium oxalat lösung.
Z. pfl. Dung. Bodenk, 105, pp. 194-202.
- SCHWERTMANN (U.), 1973 - Use of oxalate for Fe extraction from soils.
Can. J. Soil Sci., 53, pp. 244-246.
- SEGALEN (P.), 1954 - Détermination des rapports silice/alumine et silice/hydroxydes des sols.
Mém. Inst. Scient. Madag., D, VI, pp. 87-103.

- SEGALEN (P.), 1968 - Note sur une méthode de détermination des produits minéraux amorphes dans certains sols à hydroxydes tropicaux. Cah. ORSTOM, Sér. Pédol., VI, 1, pp. 105-126.
- SEGALEN (P.), LEAL SILVA (J.N.), 1969 - Le fer, le manganèse, l'aluminium et la silice facilement extractibles dans les sols tropicaux à sesquioxydes. Cah. ORSTOM, Sér. Pédol., VII, 3, pp. 287-310.
- SEGALEN (P.), 1970 - Extraction du fer libre des sols à sesquioxydes par la méthode de DE ENDREY par irradiation à l'ultraviolet de solutions oxaliques. Cah. ORSTOM, Sér. Pédol., VIII, 4, pp. 483-496.
- SEGALEN (P.), 1971 - La détermination du fer libre dans les sols à sesquioxydes. Cah. ORSTOM, Sér. Pédol., IX, 1, pp.3-27.
- SEGALEN (P.), 1973 - L'aluminium dans les sols. Init. Docum. Techn. ORSTOM, N° 22, 281 p.
- SIGMOND (A.A.J. DE), 1938 - The principles of soil science. Th. Murby and Sons, London, 362 p.
- SKYMATZ-KLOSS (W.), 1974 - Differential thermal analysis. Springer Verlag Berlin, New York, 185 p.
- SMOTHERS (W.J.), YAO CHANG, 1966 - Handbook of differential thermal analysis. Chem. Publ. Co. Inc. New York, 633 p.
- SOIL CONSERVATION SERVICE, 1972 - Report N° 1, Soil survey laboratory methods and procedures for collecting soil samples. Washington, 63 p.
- SOIL SURVEY STAFF, 1975 - Soil Taxonomy. A basic system of soil classification for making and interpreting soil surveys. Soil conservation service USDA, Agric. Handbk, N° 436, 754 p.
- SOUCHAY (P.), 1968 - Thermodynamique chimique. Masson, Paris, 538 p.
- SOUCHAY (P.), LEFEVRE (J.), 1969 - Equilibres et réactivité des complexes en solution. Masson, Paris, 358 p.

- SPRINGER (U.), 1952 - Humus und Bodenfruchtbarkeit.
Z.f. Pflanzenbau und Pflanzenschutz, pp. 58-63.
- STALJANSSENS (M.), MARCOEN (J.M.), FABRY (J.), RASSEL (A.), 1975 -
Destruction de la matière organique par calcination à basse
température en vue de l'analyse minéralogique des sols.
Ann. Soc. Géol. Belgique, T.98, pp. 393-403.
- STROBEL (H.A.), 1962 - Les méthodes physiques en chimie.
Masson, Paris, 635 p.
- STUBICAN (V.), ROY (R.), 1961 - Isomorphous substitution and infra-
red spectroscopie of layer lattice silicates.
Amer. Mineral, 46, 32.
- TAMM (O.), 1922 - Eine methode zur Bestimmung der anorganischen Kom-
ponente des Gelkomplexes in Boden.
Medd. Statens, Skogsforsokanst. 19, pp. 387-404.
- TAZAKI (K.), 1979 - Scanning electron microscopic study of imogolite
formation from plagioclase.
Clays and clay minerals, 27, 3, pp. 209-212.
- TIURIN (I.V.), 1951 - Vers une méthode d'analyse pour l'étude compa-
rative des constituants de l'humus du sol.
Trav. Inst. Dokuchaev, 38, 32 p.
- TRINH (S.), 1976 - L'aluminium échangeable dans les sols acides de
quelques pays d'Afrique et de Madagascar.
Cah. ORSTOM, Sér. Pédol., XIV, 3, 207-218.
- TROELL (E.), 1976 - The use of sodium hypobromite for the oxidation
of organic matter on the mechanical analysis of soils.
J. Agric. Sci., 21, pp. 476-483.
- TUDDENHAM (W.M.), LYON (R.J.P.), 1960 - Infra-red techniques in the
identification and measurement of minerals.
Anal. Chem., 32, pp. 1630-1634.
- VAN DER MAREL (H.W.), 1950 - Identification of minerals in soil clay
fractions by X ray diffraction patterns.
Soil Sci., 70, 2, pp. 109-136.
- VAN DER MAREL (H.W.), BEUTELSPACHER (H.), 1976 - Atlas of infra-red
spectroscopie of clay minerals and their admixtures.
Elsevier, Amsterdam.

- VAN LANGEVELD(A.D.), VAN DER GAAST (N.J.), EISMA (D.), 1978 - A comparison of the effectiveness of eight methods for the removal of organic matter from clay.
Clays and clay minerals, 26, 5, pp. 361-364.
- VETTORI (L.), 1969 - Metodos de analises de sols. Bol. tech. 7, Equipe Ped Fert. do solo.
EPE Minist da Agricultura, Rio de Janeiro, Brasil, 24 p.
- VOGEL (A.), 1953 - A textbook of quantitative inorganic analysis. Theory and practice.
Longmans, Greensand Co. London, New York, Toronto, 918 p.
- WALKLEY (A.), 1935 - An examination of methods for determining organic carbon and nitrogen in soils.
J. Agric. Sci., 25, pp. 598-609.
- WATSON (J.R.), 1971 - Ultrasonic vibration as a method of soil dispersion.
Soils Fert., 34 (2), pp. 127-134.
- WEST (T.S.), 1969 - Complexometry with EDTA and related reagents.
BD chemicals Ltd Poole, 235 p.

INDEX
II° PARTIE

A		C	
Absorption des I.R.	7.22	Calcite	8.28
Acétate d'ammonium (méthode à l')	6.16	Calcinateur à plasma	7.5
Acide fluorhydrique	6.13	Calcium (dosage)	5.4 5.9 8.32
Acide perchlorique	6.12	Capacité d'échange	6.15 8.9
Acide sulfurique (dosage de)	5.6	Carbonates	8.28 8.29
Acidité (titrage de l')	5.7	Carbonate de calcium	6.4
ADAMS et EVANS (méthode de)	6.18	Carbonate de lithium	6.11
Alumine libre	8.11	Carbonate de sodium	6.10
Aluminium échangeable	8.33	Carbone (dosage du)	5.8
Aluminium soluble	8.34	Chélates	8.24
Amorphes (produits)	8.20	Chlorures	8.27
Analyse de l'assemblage	6.7	Chlorure de calcium (méthode CEC au)	6.17
Analyse centésimale	8.3	Chromite	6.12 6.13
Analyse complète	6.10 6.13	Collecte de l'échan- tillon	6.6
Analyse mécanique	7.8	Complexation	5.9
Analyse thermique	7.11	Complexométriques (méthodes)	5.10
Analyse différentielle	7.11 8.8	Complexes	8.24
Analyse thermopondérale	7.13	Composition minéralo- gique	8.4
ANNE (méthode de)	7.7	Composition centési- male	8.3
Aragonite	8.28	Compteur GEIGER-MULLER	7.20
Attaque du sol	6.10	Conductimétrie	5.23 à 5.25
Attaque triacide	6.11	Conductivité élec- trique	6.33
Azote (dosage de)	5.6	Constituants primaires	6.9
		Constituants secon- daires	6.9
B		Coordinats	5.9
BEER (loi de)	5.17	Couleur du sol	6.4
B.E.T. (méthode)	6.23	Coulométrie	5.22
Bichromate de potassium	5.8	Cristallaria	6.8
Bioxyde de manganèse	8.13	Cristobalite	8.11
Boehmite	8.11	Cutanes	6.8
Boulette fécale	6.8		
BRAGG (loi de)	7.19		

D	
DEB (méthode de)	8.15
Découpage	6.7
DE ENDREDY (méthode de)	8.17
Densité apparente	6.30
Densité réelle	6.31
Diffraction d'électrons	7.18
Diffraction de rayons X	7.19 8.8
Diméthyl sulfoxyde	7.21 8.8
Dithionite de sodium	8.16

E	
Eau (teneur en)	6.37
Eau hygroscopique	6.13
Eau de constitution	6.13
Effective cation exchange capacity E C E C	6.19
E G M E	6.23
Élément induré	6.4
Electrochimiques et électriques (méthodes)	5.21
Examen à la loupe	6.5
Examen macroscopique	6.5
Extraction cinétique	8.17 8.21

F	
Face de glissement	6.5
Fente en coin	6.5
Fer (dosage)	5.7 5.8
Fer libre	8.14
Fer libre/Fer total	8.19
FIELDDES et PERROTT (test de)	6.28
Fixation	6.9
Fluorimétrie	5.20
Fluorure de sodium	6.28
Flux continu (analyse en)	5.18
Fond matriciel	6.7
Fondant	6.10
Fractionnement	7.9

G	
GEDROIZ (méthode CEC)	6.15
Genèse	6.9
Gibbsite	8.11
Giobertite	8.28
GILLMAN (méthode CEC)	6.18
Glébules	6.8
Gravimétrie	5.4
Gypse	6.4 6.5

H	
HENDRICKS et DYAL (méthode Surface)	6.25
Hexamétaphosphate de sodium	7.8
HISSINK (méthode CEC)	6.16
HOFMANN-KLEMEN (test)	8.8
Hydrogène naissant	8.16
Hydrogène sulfuré	6.5 8.16
Hydrosulfite de sodium	8.16
Hydroxydes	8.9

I	
Imprégnation	6.6
Indicateurs	5.6
Ions échangeables	8.33

J	
Jarosites	8.28

K	
KAMPRATH (formule de)	8.34
KINTER et DIAMOND (méthode Surface)	6.24

L	
LAWRIE (méthode Surface)	6.25
LEMBERG (réaction de)	8.29
Ligand	5.9
Liqueurs lourdes	7.15

M		P	
Magnésium (dosage)	5.4 8.32	Pâte saturée (méthode)	6.32
Magnésite	8.28	Pédotubules	6.8
Manganèse	5.8	Permanganate de	
Matériau originel	6.8	potassium	5.8
Matière organique (dosage)	5.9 7.6	pH (mesure du)	6.35
Matière organique séparation	7.03	ΔpH	6.35
Matière organique destruction	7.5	Phosphates (dosage)	5.4
Matière organique et CEC	6.20	Phosphates	8.30
Mesures instrumentales	5.11	Phosphates solubles	8.30
MEHLICH (méthode CEC)	6.17	Phosphore total	8.30 8.31
MEIGEN (réaction)	8.28	Plasma	6.7
Métaborate de strontium	6.11	Point équivalent	5.5
Micromorphologie	6.6	Potassium (dosage)	8.32
Microscope électronique à balayage MEB	7.18	Potentiométrie	5.21
Microscope électronique à transmission MET	7.17	Pouvoir tampon	5.7
Microscopie électronique	7.17 8.9	Processus	6.9
Microscopie optique	7.14	Protons (transfert)	5.6
Minéraux argileux	8.7	Pycnomètre	6.31
		Q	
		Quartz	8.10
		R	
		Racines	6.8
		Radiations électromagnétiques	5.12
		Rapport silice/alumine	8.4
		Rapport silice/sesquioxides	8.4
		Rayons X	7.19
		Réhydratation du sol	6.39
		S	
N			
NELSEN-EGGERTSEN (méthode Surface)	6.24	Sels	6.32 8.27
Néphélométrie	5.17	Sels solubles	6.4
Nitrates	8.31	Séparation des classes granulométriques	7.8
		Silice	5.4 8.10
		Silice des silicates	6.12
		Silice du quartz	6.12
O			
Optiques (méthodes)	5.10		
Organisation du sol	6.6		
Orthophénanthroline	6.25		
Oxydes	8.10		
Oxydes de fer	8.14		
Oxydes de manganèse	8.13		
Oxydes de titane	8.13		
Oxydo-réduction	5.7		

Slickenside	6.15
Sodium (dosage)	5.9 8.32
Solum	6.9
Spectrographie d'absorption atomique	5.19
Spectrographie d'absorption moléculaire	5.15
Spectrographie MECA	5.14
Spectrographie d'émission arc et étincelle	5.13
Spectrographie flamme	5.14
Squelette	6.7
Structure	6.5
Subcutanes	6.8
Sulfates	5.4 8.27
Sulfures	8.28
Surface spécifique	6.22

T

Technicon	5.18
Traits pédologiques	6.8
Transfert d'électrons	5.7
Tridymite	8.11
Turbidimétrie	5.17

U

Ultrasons	7.10
-----------	------

V

Volumétrie	5.5
------------	-----

W

WALKLEY et BLACK (méthode)	7.7
----------------------------	-----

OFFICE DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE ET TECHNIQUE
OUTRE-MER
SERVICES SCIENTIFIQUES CENTRAUX

P E D O C H I M I E

TROISIEME PARTIE

ETUDE DE QUELQUES PROBLEMES FONDAMENTAUX
CONCERNANT LES SOLS

PAR

P. SEGALEN ET J.C. BRION

1981

INTRODUCTION.

La Troisième Partie est consacrée à l'examen de quelques lois générales de la physico-chimie et à leur application à l'étude des sols et de leurs constituants.

Cette introduction permet de rappeler certaines données de base comme l'état standard, la force ionique, la loi d'action de masse et quelques notions de thermodynamique concernant les énergies libres de formation et de réaction.

Les différents chapitres traitent de problèmes fondamentaux concernant les sols comme l'influence de l'eau, l'acidité, l'oxydo-réduction, la complexation-chélatation. On aborde également, avec quelques détails, le problème de la solubilité qui intéresse la dynamique des sels, mais aussi celle des oxydes et hydroxydes. Des données essentielles sur l'état colloïdal seront fournies en abordant les problèmes liés à la double couche diffuse. Ceux-ci seront développés dans le chapitre consacré à la capacité d'échange considérée comme un des sujets fondamentaux de la connaissance des sols. Les charges liées à cette capacité d'échange sont équilibrées par des ions dont on examine enfin la nature et le comportement.

1. ETAT STANDARD.

Cet état est défini, pour chaque substance, au moyen d'un ensemble de conditions de référence. Chaque substance pure, considérée dans son état standard, a une activité égale à 1.

Composé solide. L'état standard est défini dans des conditions de température et de pression, (en général égal à 1 atmosphère *à 25°C*)

Composé liquide. On prend généralement 1 atm. et $t = 25^\circ\text{C}$ ou $298,15\text{ K}$.

Gaz parfait. Il obéit à la relation : $PV = nRT$

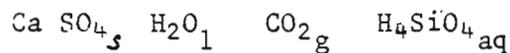
On opère à une température déterminée et à la pression de 1 atm. ; pour un gaz réel la pression est également de 1 atm.

Espèce dissoute (comme $\text{Fe}_{\text{aq}}^{2+}$ ou $\text{H}_4\text{SiO}_{4\text{aq}}$). L'état standard est défini, comme pour un gaz, en extrapolant à une activité égale à l'unité correspondant à une solution infiniment diluée, où le comportement de la solution est idéal. Dans ce cas, activité et concentration sont identiques.

L'activité s'écrit : $a_{\text{Fe}^{2+}}$, $a_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$ *concentration*
 ou bien : $[\text{Fe}^{2+}]$ $[\text{Fe}_2\text{O}_3]$ *activité*
 (Fe^{2+}) / (Fe_2O_3)

Lorsque $a = 1$ on écrit : a°

Pour désigner l'état dans lequel se trouve un composé, on écrit :



pour désigner l'état solide, liquide, gazeux ou dissous.

s *l* *g* *aq*

III.3

La lettre p est utilisée pour désigner le négatif d'un log :

$$pK = - \log K$$

$$pH = - \log [H^+]$$

La lettre P est utilisée pour désigner la pression :

$$P (CO_2) = \text{pression de } CO_2$$

2. COEFFICIENT D'ACTIVITE.

Lorsque l'activité est a_i et la concentration c_i le coefficient d'activité est γ_i , tel que :

$$a_i = \gamma_i c_i$$

$\gamma_i \rightarrow 1$ lorsque $c_i \rightarrow 0$ (solution infiniment diluée)

La formule établie par DEBYE et HÜCKEL permet d'avoir γ_i

$$\log \gamma_i = - \frac{A Z_i^2 \sqrt{I}}{1 + A_i B \sqrt{I}} \quad \text{où}$$

Z_i est la charge de l'ion i pour A et B , deux caractéristiques du solvant, pour P et T invariables. A_i est le diamètre de l'ion solvaté et I est la *force ionique* de la solution.

Dans le cas de l'eau B est très petit ; lorsque la force ionique devient très faible :

$$\log \gamma_i = - A Z_i^2 \sqrt{I}$$

Dans le cas de deux ions différents de signe opposé, on peut écrire :

$$\log \gamma_i = - A (Z_+ \cdot Z_-) \sqrt{I}$$

3. FORCE IONIQUE⁽¹⁾.

Pour une solution diluée, le coefficient d'activité d'un électrolyte fort donné est le même dans toutes les solutions de même force ionique.

La force ionique est définie par :

$$I = 1/2 \sum m_i Z_i^2$$

où m_i représente la molalité

Z_i est la charge de l'ion i de la solution

Exemple 1. - Force ionique d'une solution molaire de chlorure de calcium :

$$\begin{aligned} I &= 1/2 (m_{Ca^{2+}} \cdot 2^2 + m_{Cl^-} \cdot 1^2) \\ &= 1/2 (1 \cdot 4 + 2 \cdot 1^2) \\ &= 3 \end{aligned}$$

Exemple 2. - Force ionique d'une solution molaire de chlorure de sodium :

$$I = 1/2 (1 \cdot 1^2 + 1 \cdot 1^2) = 1$$

Exemple 3. - Soit une solution ayant la composition suivante en ppm⁽²⁾

Na ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	HCO ₃ ⁻	CO ₃ ²⁻
2187	39	57	232	1680	2850	84
molalité = $\frac{\text{ppm}}{\text{poids moléculaire}} \cdot 10^{-3}$						
0,0951	0,00097	0,0023	0,00242	0,0474	0,0467	0,0014

(1). ADAMS, 1971 ; POUGET, 1968.

(2). GARRELS et CHRIST, 1967, p. 55.

III.6

$$I = 1/2 (0,0951 \cdot 1^2 + 0,00097 \cdot 2^2 + 0,0023 \cdot 2^2 + 0,00242 \cdot 2^2 + 0,0474 \cdot 1^2 + 0,0467 \cdot 1^2 + 0,0014 \cdot 2^2)$$

$$I = 0,109$$

Exemple 4. - Quelques analyses d'eau de Tunisie (POUGET, 1968).

	Résidu sec. g/l	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	Cl ⁺	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻
1. Eau de mer	31,98	20,0	92,0	399,9	440	57,1	2,6
2. Kriz 9bis	20,64	63,0	61,0	216,0	251	80,5	6,8
3. Djerba 80	3,68	31,6	9,2	14,3	11,0	40,1	2,4

Le calcul de la force ionique donne :

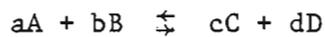
$$I_1 = 0,590$$

$$I_2 = 0,441$$

$$I_3 = 0,095$$

4. LOI D'ACTION DE MASSE.

Supposons une réaction entre deux constituants A et B (réactifs), qui donne lieu à la formation de nouveaux constituants C et D (produits), faisant intervenir respectivement a b et c d moles de constituants, suivant la réaction :



(les réactifs sont toujours à gauche, les produits de la réaction à droite).

La loi d'action de masse s'écrit :

$$\frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} = K_e$$

K_e est la *constante d'équilibre* de la réaction. Cette constante peut être également calculée, à partir des énergies libres de réaction (cf. paragraphe 5).

Pour faciliter l'écriture, on pose :

$$pK_e = - \log K_e$$

Pour l'eau à 25°C et 1 atm. : $K_e = 10^{-14}$ $pK_e = 14$

Le tableau III.A donne les valeurs K_e d'un certain nombre de réactions d'intérêt pédologique.

5. ENERGIE LIBRE STANDARD DE FORMATION ΔG_f° ET DE REACTION ΔG_r° (1).

L'énergie libre standard de formation représente l'énergie libre de formation d'une mole d'un composé, dans son état standard, à partir des éléments à l'état standard. Le tableau III.B fournit quelques valeurs d'énergie libre standard de formation, pour quelques ions ou constituants d'intérêt pédologique, exprimées en Kcal.

L'énergie libre standard de formation de la configuration établie d'un élément dans son état standard est, par convention, égale à 0. Il s'est avéré commode de fixer l'énergie libre standard de formation de l'ion hydrogène, en solution aqueuse, à 0.

ENERGIE LIBRE STANDARD DE REACTION ET CONSTANTE D'EQUILIBRE.

La variation d'énergie libre standard de réaction est la somme des énergies libres de formation dans l'état de référence des produits formés au cours de la réaction, moins la somme des énergies libres de formation des réactifs, dans leur état de référence.

$$\Delta G_r^\circ = \Sigma \Delta G_f^\circ \text{ produits} - \Sigma \Delta G_f^\circ \text{ réactifs}$$

La variation d'énergie libre standard de réaction est liée à la constante d'équilibre K_e par la relation :

$$\Delta G_r^\circ = - RT \ln K_e$$

où K_e est donnée par la valeur :

$$K_e = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

(1). GARRELS et CHRIST, 1967 ; BOLT et BRUGGENWERT, 1976.

où R : constante des gaz parfaits

T : température absolue
(à 25°C K° = 298°,15)

comme $K_e = e^{-\Delta G_r^\circ / RT}$, on peut écrire :

$$\Delta G_r^\circ = - 0,001987 \cdot 298,15 \cdot 2,303 \log K_e \quad \text{en Kcal}$$

$$\Delta G_r^\circ = - 1,364 \log K_e$$

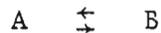
Pour une équation chimique quelconque :

$$\Delta G_r = \Delta G_r^\circ + RT \ln \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

Lorsque $[A] = [B] = [C] = [D] = 1$ $\ln = 0$ $\Delta G_r = \Delta G_r^\circ$

REACTIONS ENTRE PRODUITS.

L'équilibre est réalisé lorsque la variation d'énergie libre de la réaction est nulle. Pour la réaction :



On peut écrire :

$$\Delta G_r = \Delta G_r^\circ + RT \ln \frac{[B]}{[A]}$$

Lorsque $[A] = [B]$ $\ln \frac{[B]}{[A]} = 0$

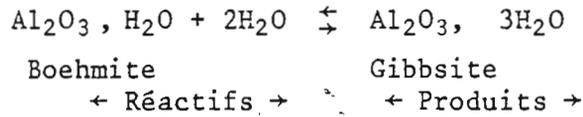
$$\Delta G_r = \Delta G_r^\circ$$

Cette relation permet de classer les réactions solides-solides, en possibles ou impossibles, à une température donnée et $p = 1$ atm.

Si ΔG_r° est *négalif*, c'est-à-dire si de l'énergie est libérée, les *produits* de la réaction sont stables par rapport aux réactifs.

Si ΔG_r° est *positif*, c'est-à-dire si de l'énergie est consommée, ce sont les *réactifs* qui sont stables par rapport aux produits.

- Premier exemple. Couple boehmite-gibbsite à 25°C et 1 atm.

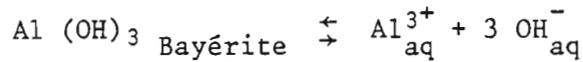


$$\begin{aligned} \Delta G_r^\circ &= \Delta G_f^\circ \text{ Produits} - \Delta G_f^\circ \text{ Réactifs} \\ &= \Delta G_f^\circ \text{ Gibbsite} - (\Delta G_f^\circ \text{ Boehmite} + \Delta G_f^\circ \text{ eau}) \\ &= -554,6 - [(-435,0) + 2(-56,7)] \\ &= -6,2 \text{ KCal.} \end{aligned}$$

La gibbsite est donc stable par rapport à la boehmite à 1 atm. et 25°C.

- Deuxième exemple. Couple gibbsite-bayérite.

Soit le mélange gibbsite-bayérite (correspondant tous deux à $\text{Al}(\text{OH})_3$ dans l'eau pure.)



$$\Delta G_r^\circ = \Delta G_f^\circ \text{ Al}^{3+} + 3 \Delta G_f^\circ \text{ OH}^- - \Delta G_f^\circ \text{ bayérite} = 48,4 \text{ KCal}$$

Pour avoir K_e , on porte la valeur de ΔG_r° dans la relation

$$\Delta G_r^\circ = -1,364 \log K_e$$

$$\text{d'où } \log K_e = -\frac{48,4}{1,364} = -35,5$$

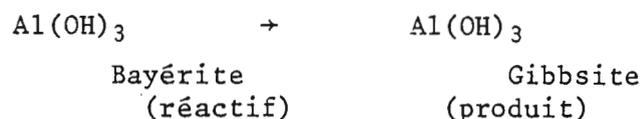
$$K_e = \frac{[\text{Al}^{3+}] [\text{OH}^-]^3}{[\text{bayérite}]} = 10^{-35,5}$$

Le même calcul avec la gibbsite donne :

$$K_e (\text{gibbsite}) = 10^{-36,3}$$

Il résulte de ces calculs que la bayérite est plus soluble que la gibbsite (cf chapitres 10 et 18). La bayérite se dissout au profit de la gibbsite qui précipite. Par conséquent, la gibbsite subsiste seule.

Autre approche de ce problème :



Le calcul de ΔG_r donne (1) :

$$\begin{aligned} \Delta G_r &= \Delta G_{f_G} - \Delta G_{f_B} \\ &= - 554,6 - (-552,5) \\ &= - 1,1 \text{ Kcal mole}^{-1} \end{aligned}$$

Cette valeur négative indique que la gibbsite est plus stable que la bayérite ; ceci est conforme au calcul des constantes d'équilibre.

Dans certaines opérations industrielles concernant la préparation de l'aluminium (cf chapitre 18) on passe par la bayérite. Cet hydroxyde, par vieillissement, se transforme spontanément en gibbsite. Ces caractéristiques expliquent également pourquoi la bayérite n'est pas observée dans la nature.

On peut également, par la constante d'équilibre, calculer l'énergie libre de réaction. Une substance est mise au contact de l'eau pendant un temps suffisamment long pour que l'équilibre soit atteint. On mesure alors l'activité des ions en solution et on porte ces résultats dans l'équation de la loi d'action de masse, qui permet de calculer la constante d'équilibre K_e . L'énergie libre obtenue par la relation :

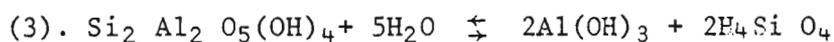
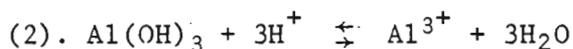
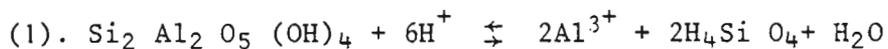
$$\Delta G_r = - 1,364 \log K_e$$

(1). Les valeurs utilisées sont celles de GARRELS et CHRIST, 1967.

Malheureusement, on n'est jamais certain que l'équilibre soit atteint ; de plus, les systèmes pédologiques sont-ils jamais à l'équilibre ?

L'approche thermodynamique de certains problèmes pédologiques, notamment la détermination du sens des réactions, de la stabilité de certains produits par rapport à d'autres, le calcul des constantes d'équilibre, est particulièrement prometteur. Toutefois, la comparaison des valeurs des énergies libres de formation données par divers thermodynamiciens est assez décevante. Les valeurs qui ont été portées dans le tableau III-C concernent un certain nombre de produits alumineux ou siliceux d'importance majeure en pédologie. On a également procédé, à partir de ces valeurs, aux calculs d'énergie libre de réaction d'un certain nombre de réactions dans le but d'obtenir les constantes d'équilibre correspondantes. Les résultats ont été portés au tableau III-D.

Ces résultats correspondent aux réactions suivantes :



Ils permettent d'observer que, tout en donnant des valeurs somme toute convergentes, la précision obtenue pour certaines réactions n'est pas très satisfaisante. Les constantes d'équilibre de la réaction (1) varient de $10^{+1,1}$ à $10^{+10,4}$; les teneurs en silice de l'équation (3) varient entre $10^{-2,67}$ et $10^{-5,06}$ moles.

Par conséquent, les résultats donnés par l'approche thermodynamique des problèmes pédologiques sont à considérer encore avec prudence. Il est toujours indispensable d'indiquer la source des valeurs utilisées en attendant que l'unanimité soit réalisée à leur sujet.

6. BIBLIOGRAPHIE.

Pour compléter et développer les sujets abordés dans cette partie, on se référera utilement aux ouvrages et articles de : ALLEGRE et MICHARD, BOLT et BRUGGENWERT, FICINI et al, FRITZ, GARRELS et CHRIST, HELGESON, KITTRICK, MATTSON, MUXART et BIROT, NAHON, PIERI, POUGET, RAVAILLE et DIDIER, RUELLAN et DELETANG, TARDY, THOMAS, UEHARA et GILLMAN, VAN OLPHEN, VIZIER.

Minéral	Equation	Constante d'équilibre <i>log K_c</i>
Na ₂ CO ₃	Na ₂ CO ₃ ⇌ 2Na ⁺ + CO ₃ ²⁻	+0,73
Natron Na ₂ CO ₃ , 10H ₂ O	Na ₂ CO ₃ , 10H ₂ O ⇌ 2Na ⁺ + CO ₃ ²⁻ + 10H ₂ O	-1,13
Calcite CaCO ₃	CaCO ₃ ⇌ Ca ²⁺ + CO ₃ ²⁻	-8,37
Magnésite MgCO ₃	MgCO ₃ ⇌ Mg ²⁺ + CO ₃ ²⁻	-8,04
Dolomite CaMg(CO ₃) ₂	CaMg(CO ₃) ₂ ⇌ Ca ²⁺ + Mg ²⁺ + 2CO ₃ ²⁻	-17,02
Thénardite Na ₂ SO ₄	Na ₂ SO ₄ ⇌ 2Na ⁺ + SO ₄ ²⁻	-0,86
Mirabilite Na ₂ SO ₄ , 10H ₂ O	Na ₂ SO ₄ 10H ₂ O ⇌ 2Na ⁺ + SO ₄ ²⁻ + 10H ₂ O	-1,52
Anhydrite CaSO ₄	CaSO ₄ ⇌ Ca ²⁺ + SO ₄ ²⁻	-4,70
Gypse CaSO ₄ , 2H ₂ O	CaSO ₄ , 2H ₂ O ⇌ Ca ²⁺ + SO ₄ ²⁻ + 2H ₂ O	-4,85
Halite NaCl	NaCl ⇌ Na ⁺ + Cl ⁻	+1,58
Sylvite KCl	KCl ⇌ K ⁺ + Cl ⁻	+0,78
Carnalite KMgCl ₃ , 6H ₂ O	KMgCl ₃ , 6H ₂ O ⇌ K ⁺ + Mg ²⁺ + 3Cl ⁻ + 6H ₂ O	+4,10
Hydroxyde de Potassium KOH	KOH ⇌ K ⁺ + OH ⁻	+11,40
Hydroxyde de Sodium NaOH	NaOH ⇌ Na ⁺ + OH ⁻	+7,40
Hydroxyde de Calcium Ca(OH) ₂	Ca(OH) ₂ ⇌ Ca ²⁺ + 2OH ⁻	-5,30
Gibbsite Al(OH) ₃	Al(OH) ₃ ⇌ Al ³⁺ + 3OH ⁻	-33,0 à 34,0
Brucite Mg(OH) ₂	Mg(OH) ₂ ⇌ Mg ²⁺ + 2OH ⁻	-11,2
Goethite FeOOH	FeOOH + H ₂ O ⇌ Fe ³⁺ + 3OH ⁻	-42,8
Hydroxyde amorphe Fe(OH) ₃	Fe(OH) ₃ ⇌ Fe ³⁺ + 3HO ⁻	-38,00 -36,0
Quartz SiO ₂	SiO ₂ + 2H ₂ O ⇌ SiO ₄ H ₄	-4,0
Silice amorphe SiO ₂	SiO ₂ + 2H ₂ O ⇌ SiO ₄ H ₄	-2,7
Eau H ₂ O	H ₂ O ⇌ H ⁺ + OH ⁻	-14,0

Tableau III-A : Constantes d'équilibre des équations de solubilisation de quelques produits du sol (d'après ADAMS, 1971 ; R. FRITZ, 1975)

Ion ou constituant		Etat	ΔG_f° en KCal
Al^{3+}		aq	- 115,0
$Al(OH)_3$	Amorphe	S	- 271,9
Al_2O_3	Corindon	S	- 376,77
Al_2O_3, H_2O	Boehmite	S	- 435,0
	Diaspore	S	- 435,1
$Al_2O_3, 3H_2O$	Gibbsite	S	- 554,6
	Bayerite	S	- 552,5
$Al_2Si_2O_5(OH)_4$	Kaolinite	S	- 884,5
Ca^{2+}		aq	- 132,18
$Ca(OH)_2$		S	- 214,33
$CaCl_2$		S	- 179,3
$CaCO_3$	Calcite	S	- 269,78
	Aragonite	S	- 269,53
$CaSO_4$	Anhydrite	S	- 315,56
$CaSO_4, 2H_2O$	Gypse	S	- 429,19
$CaMg(CO_3)_2$	Dolomite	S	- 520,0
CO_2		gaz	- 94,26
		aq	- 92,31
CO_3H^-		aq	- 140,31
CO_3^{--}		aq	- 126,22
Cl^-		aq	- 31,35
HCl		gaz	- 22,77
		aq	- 31,35
Fe^{2+}		aq	- 20,30
Fe^{3+}		aq	- 2,52
Fe_2O_3	Hématite	S	- 177,1
Fe_3O_4	Magnétite	S	- 242,4
$Fe(OH)_2$		S	- 115,57
$Fe(OH)_3$		S	- 166,0
H^+		aq	- 0
H_2		gaz	- 0
Mg^{2+}		aq	- 108,99
MgO		S	- 136,13
$Mg(OH)_2$		S	- 199,27
OH^-		aq	- 37,59
H_2O		gaz	- 54,63
		l	- 56,69

K ⁺		aq	- 67,47
KCl		S	- 97,59
KOH		S	- 89,5
SiO ₂	Quartz	S	- 192,4
	Cristobalite	S	- 192,1
	Tridymite	S	- 191,9
Na ⁺		aq	- 62,59
NaCl		S	- 93,94
Na ₂ CO ₃		S	- 250,4
NaHCO ₃		S	- 203,6
Na ₂ CO ₃ , 10H ₂ O		S	- 817,55
Na ₂ CO ₃ , H ₂ O		S	- 307,49
NaHCO ₃ ; Na ₂ CO ₃ , 2H ₂ O Trona		S	- 570,40
S ⁻⁻⁻		aq	- 21,96
SO ₃ ⁻⁻⁻		aq	- 116,1
SO ₄ ⁻⁻⁻		aq	- 177,34
S ₂ O ₃ ⁻⁻⁻		aq	- 127,2
S ₂ O ₄ ⁻⁻⁻		aq	- 138,0
HS ⁻		aq	- 3,01
H ₂ S		gaz	- 7,89
		aq	- 6,54
H SO ₄ ⁻		aq	- 179,9

TABLEAU III-B : Valeurs de l'énergie libre de formation ΔG_f° de quelques constituants pédologiques à 25°C et 1 atm (GARRELS et CHRIST, 1967).

	G. C.	R. W.	W.	N.	K.	M. et B.
$H_4SiO_4_{aq}$	-300,3	-314,7	-314,7	-313,1	-313,0	-312,3
Al^{3+}_{aq}	-115,0	-116,0	-116,0	-117,6	-115,0	
$Al(OH)_3$ Gibbsite	-277,3	-273,5	-273,3	-276,5	-274,2	-275,3
Kaolinite	-884,5	-902,9	-903,0	-903,0	-903,8	-905,0

Tableau III-C : Valeurs comparées de l'énergie libre de formation de quelques constituants alumineux, en Kcal.

Sources G.C. : GARRELS et CHRIST, 1967 ; R.W.: ROBIE et WALDBAUM, 1968 ; W. : WAGMAN et al., 1968 ; N. : NAUMOV et al. 1971 ; K. : KITTRICK, 1969 et 1977 ; M-B. : MUXART et BIROT, 1977.

ΔG_f° pour l'eau est -56,7 Kcal dans tous les cas.

Auteurs Réaction	G. C.	R. W.	W.	N.	K.	M. et B.
1	-2,8	-14,2	-6,1	-12,1	-8,9	
2	-7,8	-12,6	-12,8	-11,2	-10,9	
3	+13,8	+10,0	+10,5	+7,3	+12,9	+13,25

Tableau III-D : Comparaisons des valeurs de ΔG_r (Kcal) obtenues à partir de trois réactions (p.III-12) impliquant des constituants alumineux, en utilisant les énergies libres de formations données par les auteurs du tableau III-C.

CHAPITRE 9

EQUILIBRES EN MILIEU HOMOGENE

1. INTRODUCTION.
2. L'EAU.
3. LA NOTION D'ACIDE.
4. QUELQUES APPLICATIONS AUX SOLS DE LA NOTION D'ACIDE.
5. L'OXYDO-REDUCTION.
6. QUELQUES APPLICATIONS AUX SOLS DE L'EQUATION DE NERNST.
7. COMPLEXES ET CHELATES.
8. LES SUBSTANCES CHELATANTES NATURELLES DANS LES SOLS.
9. CONCLUSIONS.

1. INTRODUCTION.

Le chapitre 9 concerne les réactions et les équilibres en milieu homogène. Ce milieu homogène est l'eau. On examinera d'abord ses propriétés essentielles, puis l'eau sera étudiée en tant que fournisseur de protons et comme véhicule des acides ; un accent particulier sera mis sur quelques acides ayant une importance pédologique. L'eau sera examinée en tant que fournisseur et véhicule d'électrons. Des notions fondamentales d'oxydo-réduction et des exemples intéressants les sols seront donnés. L'eau sera considérée également comme support de molécules complexes dont l'importance en pédologie est grande.

2. L'EAU.

L'eau est un constituant fondamental du sol dans lequel elle est introduite par les précipitations qui ont à traverser l'atmosphère, par les nappes phréatiques ou encore par irrigation.

Cette eau joue dans le sol plusieurs rôles importants, par ses propres molécules, par les ions hydrogène, par les électrons qu'elle fournit, par les ions minéraux ou organiques qu'elle véhicule. C'est ainsi qu'elle est un agent d'hydratation, de solubilisation, de solvation, d'hydrolyse, d'oxydo-réduction. Elle dissout des produits organiques (sucres par exemple) ou minéraux (silice par exemple) sans les ioniser ; elle en dissout en les ionisant et les rendant réactifs et électrolysables (sels divers ou acides organiques, phénols etc..). Elle joue également un rôle de dispersant pour des hydrosols métalliques ou organiques. Ces trois grands rôles de l'eau seront successivement passés en revue dans les chapitres 9 et suivants. Les propriétés de l'eau pure seront examinées d'abord, suivies par celles des eaux naturelles.

L'EAU PURE.

L'eau est formée de molécules H_2O de poids moléculaire 18. En réalité, il y a trois hydrogènes isotopiques 1H protium, 2H deuterium, 3H tritium et trois oxygènes ^{16}O , ^{17}O et ^{18}O .

Toutefois, si l'on connaît de l'eau lourde ou oxyde de deutérium D_2O et de l'oxyde de tritium T_2O , c'est l'eau légère qui est largement dominante.

L'eau est un *liquide associé* et *polaire*. Les molécules d'eau ont une configuration triangulaire : un oxygène et deux hydrogènes occupent les sommets. La distance $O - H$ est de 0,96 Å et l'angle de deux OH est $104^\circ 30'$. Les molécules d'eau sont associées entre elles

par des ponts hydrogène (cf. chapitre 1). Du fait de cette disposition des oxygène et hydrogène, les charges négatives et positives ne coïncident pas. Les charges négatives sont fortement attirées par les métaux.

Les principales caractéristiques physiques de l'eau sont données au tableau 9-A. Un certain nombre d'entre elles présentent des valeurs remarquables. La constante diélectrique est beaucoup plus élevée que celle des liquides usuels⁽¹⁾. La viscosité et la tension superficielle décroissent notablement avec la température.

Le diagramme pression/température (Fig. 9.1) montre que le point triple de l'eau est à 273,16 K (pratiquement 0°C) et 4,58 mm Hg. Cette caractéristique permet son élimination par sublimation. Le produit est congelé et soumis à un vide poussé. L'eau passe directement de l'état solide à l'état gazeux. C'est le principe de la lyophilisation.

LES EAUX NATURELLES.

Les *eaux de pluie* contiennent très peu de sels dissous ; leur quantité est faible, mais non nulle. L'atmosphère reçoit des matériaux solubles en provenance des océans, solides des déserts et des centres urbains.

Ces eaux contiennent des gaz dissous : gaz carbonique (variable), oxygène (8 ml par litre), azote (16 ml par litre). L'eau de pluie peut contenir de l'ammoniaque provenant de la décomposition de matières organiques, de l'acide nitrique les jours d'orage, de l'anhydride sulfureux près des villes.

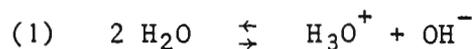
Les *eaux de surface* ou de *nappe* qui ont circulé dans ou sur les sols, qui ont traversé des sédiments en surface, contiennent toujours des sels dissous. Dans les régions bien arrosées, les eaux n'en contiennent que quelques centaines de ppm. Par contre, dans les ré-

(1). 80 pour l'eau, moins de 20 pour la plupart des liquides.

gions semi-arides ou arides, les eaux peuvent en contenir jusqu'à 5000 ppm. Un certain nombre de constitutions d'eaux naturelles sont données au chapitre 14. Les principales caractéristiques sont résumées dans le tableau 9-B.

LA DISSOCIATION DE L'EAU.

La dissociation de l'eau peut s'écrire :



Le coefficient K_e correspondant à cette équation.

$$(2) \quad K_e = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]^2} = 3,24 \cdot 10^{-18}$$

Le nombre de molécules non dissociées H_2O est très grand par rapport aux molécules dissociées.

Dans 1 litre ou 1000 g d'eau, il existe :

$$\frac{1000}{18} = 55,5 \text{ moles l}^{-1} \text{ non dissociées.}$$

Si on porte cette valeur dans l'équation (2), on obtient l'équation (3) telle que :

$$(3) \quad \cancel{K_e} [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 3,24 \cdot 10^{-18} \times (55,5)^2 \approx 10^{-14} = 9,98 \cdot 10^{-15}$$

Une solution telle que $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-]$ est dite neutre, on tire alors de l'équation (3) :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-7}$$

Par conséquent, une eau neutre contient 1 molécule d'eau dissociée, pour 10.000.000 molécules non dissociées.

Pour simplifier l'écriture, on dira que :

$$p K_e = - \log 10^{-14} = 14$$

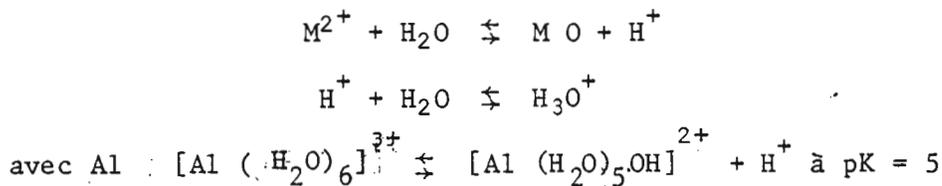
Quand la solution est neutre $\text{pH} = 7$

Autre mode de calcul :

$$\begin{aligned} \text{H}_2\text{O} &\rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^- \\ \Delta G_f^\circ \text{H}^+ + \Delta G_f^\circ \text{OH}^- - \Delta G_f^\circ \text{H}_2\text{O} &= \\ 0 - 37,6 + 56,7 &= 19,1 \\ \log K_e &= -\frac{19,1}{1,36} = -14,0 \end{aligned}$$

ACIDITE DE L'EAU ADSORBEE.

Un certain nombre de molécules d'eau sont très fortement adsorbées par les cations qui assurent l'équilibre des charges dans un sol. Les métaux attirent les doublets des oxygènes et les protons sont projetés vers l'extérieur.



Dans une couche monomoléculaire sur silicé ou sur montmorillonite, la dissociation de l'eau est beaucoup plus forte que dans le cas envisagé précédemment. Le rapport $\text{H}^+/\text{H}_2\text{O}$ est de 1/100, concentration d'une solution de pH_2 (1).

Dans les systèmes naturels, les hydronium, provenant de la dissociation, diffusent vers l'intérieur des édifices structuraux. Les alternances d'humectation et de dessiccation se traduisent par une élévation de l'acidité ; l'altération est donc renforcée de cette manière. CHAUVEL (2) s'est appuyé sur ce processus pour expliquer ce renforcement de l'altération en climat fortement contrasté.

L'EAU ANORMALE.

Différents travaux ont montré que la condensation de vapeur d'eau sur des parois de silice fondue, à l'intérieur de tubes capillaires entraînait la formation d'une eau dite "anormale". De nouvelles

(1). FRIPIAT et HERBILLON, 1971 ; (2) CHAUVEL, 1977.

propriétés physiques apparaissaient, avec en particulier le maximum de densité qui n'est plus à +4° et où le poids spécifique de l'eau est voisin de 1,4. Cette eau pouvait être considérée comme un polymère très stable aux liaisons hydrogène de force inhabituelle. La présence d'une telle eau a été suggérée dans les sols, où des argiles ou matériaux poreux divers permettaient de penser qu'elle était possible.

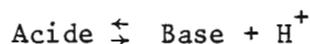
PRIGOGINE et FRIPIAT⁽¹⁾ pensent, au contraire, qu'une telle eau n'existe pas. Les molécules d'eau s'orientent au voisinage des parois de silice. Cette organisation disparaît lorsque le support est supprimé. La dissolution initiale de la silice provoquée par l'acidité élevée des premières couches d'eau adsorbées, entraîne la formation d'un hydrogel de silice (cf. chapitre 12) et c'est cet hydrogel qui est responsable des propriétés de l'eau dite anormale.

(1). PRIGOGINE et FRIPIAT, 1971.

3. LA NOTION D'ACIDE.

Deux conceptions principales d'acide ont été fournies :
 Pour BRØNSTED, un acide est un corps susceptible de céder un ion H^+ ,
 tandis qu'une base est un corps susceptible de fixer un ion H^+ . La base
 doit avoir un doublet électronique non engagé dans une liaison, sinon
 elle ne peut fixer H^+ .

L'équation générale est donc :



Quelques exemples :



HF est un acide car susceptible de céder un H^+ .

NH_3 est une base car susceptible de fixer un H^+ .

F^- est une base car susceptible de fixer un H^+ .

NH_4^+ est un acide car susceptible de céder un H^+ .

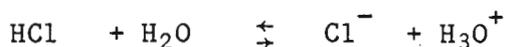
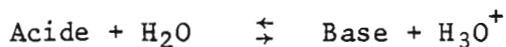


Dans ce cas l'eau est une base car elle fixe un H^+ .



Dans ce cas l'eau est un acide car elle cède un H^+ .

L'eau devant un acide se comporte comme une base et, devant
 une base, se comporte comme un acide.



On peut écrire plus simplement :



L'application de la loi d'action de masse à cette équation donne :

$$K_A = \frac{[A^-][H^+]}{[AH]} = \frac{[H^+][base]}{[acide]}$$

K_A est la constante d'acidité, pour laquelle on écrira :

$$pK_A = -\log K_A$$

L'équation précédente peut s'écrire :

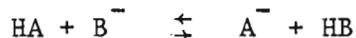
$$\log K_A = \log [H^+] + \log \frac{[base]}{[acide]}$$

ou encore (1)

$$pH = pK_A + \log \frac{[base]}{[acide]}$$

COMPARAISON DES ACIDES ENTRE EUX.

Lorsque dans une réaction d'équilibre interviennent deux acides, il est important de savoir quel est celui qui cède son proton le plus vite autrement dit lequel est le plus fort.



Si HA cède son proton plus vite que HB, la réaction a lieu de la gauche vers la droite. HA est donc plus fort que HB. Un acide déterminé a tendance à déplacer les acides plus faibles que lui et les sortir de ses combinaisons.

Les acides seront d'autant plus forts que leur pK_A est plus faible (cf. Tableau 9-C)

Les acides minéraux comme l'acide sulfurique sont parfois observés dans les sols. Par contre, les acides organiques vont l'être davantage.

(1) Formule générale permettant le calcul du pH à partir des concentrations des acide et base conjugués.

L'acide carbonique injecté dans le sol par les pluies ou par la minéralisation de la matière organique, la transpiration des racines, ou l'attaque des calcaires par un réactif acide, a un pK_A plus faible que l'acide silicique. Par conséquent il suffira à détruire les silicates et à extraire la silice de ses combinaisons.

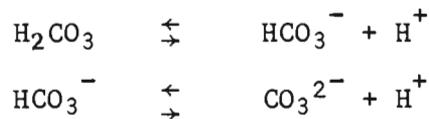
Réactions entre CO_2 et l'eau :



Pour cette équation : $K = \frac{1}{K_0} = \frac{[H_2CO_3]}{[CO_2]}$

(CO_2) est la quantité de CO_2 dissous non hydraté, elle est de l'ordre de 10^{-3} à 13° . La quantité de H_2CO_3 est 1000 fois plus petite que celle de CO_2 dissous (soit 0,1% de CO_2 transformé en H_2CO_3).

Le H_2CO_3 s'ionise partiellement en solution aqueuse, suivant les réactions :



D'où l'on tire :

$$\begin{array}{l} K_1 = \frac{[HCO_3^-][H^+]}{[H_2CO_3]} \quad pK_1 = 6,34 \text{ à } 6,46 \text{ à } 25^\circ C. \\ K_2 = \frac{[CO_3^{2-}][H^+]}{[HCO_3^-]} \quad pK_2 = 10,24 \text{ à } 10,33 \text{ à } 25^\circ. \end{array}$$

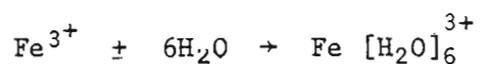
ACIDITE SELON LEWIS.

LEWIS lie la notion d'acide et de base au caractère accepteur et donneur d'électrons.

Un acide est une molécule, un atome ou un ion susceptible d'accepter des électrons.

Au sens de LEWIS, H^+ est un acide puisqu'il n'a pas d'électron périphérique, Al^{3+} ou Fe^{3+} sont des acides puisqu'ils acceptent des

électrons sur leur couche externe :



Une base est une molécule, atome ou un ion possédant un ou plusieurs doublets libres, c'est un donneur d'électrons.

NH_3 est une base, puisque l'atome d'azote possède un doublet d'électrons libres.

Une réaction acido-basique c'est le partage d'un doublet d'une base avec un acide.

HCl n'est pas un acide au sens LEWIS, car il ne peut fixer de doublet ; mais c'est un acide au sens de BRØNSTED, car il peut céder H^+ .

4. QUELQUES APPLICATIONS AUX SOLS DE LA NOTION D'ACIDITE.

LA REACTION DES SOLS.

La réaction des sols, et plus spécialement l'acidité des sols est un des problèmes fondamentaux de la pédologie, un de ceux qui ont été le plus longuement débattus et un de ceux dont les implications pratiques sont les plus importantes.

Pendant longtemps, on a cru que l'acidité des sols était due à la présence d'acides organiques libres ou bien à des ions H^+ fixés sur le complexe absorbant. Les tenants de cette thèse étaient TRUOG⁽¹⁾ et BRADFIELD⁽²⁾. Ce dernier, travaillant sur des sols américains de la série de Putnam, trouvait un coefficient de dissociation de 3.10^{-7} , voisin du K_1 de l'acide carbonique et non du K_A des acides organiques voisins de 10^{-4} à 10^{-3} (Tableau 9-C).

Mais parallèlement, depuis VIETCH⁽³⁾, de nombreux chercheurs montrent avec de plus en plus de preuves à l'appui, que l'acidité est due à l'aluminium beaucoup plus qu'à l'hydrogène⁽⁴⁾. Par la suite, avec PAVER et MARSHALL⁽⁵⁾ d'une part, CHERNOV⁽⁶⁾ d'autre part, on doit pouvoir considérer maintenant que la cause est entendue. L'acidité du sol est due à des ions hydrogène mais surtout à des ions Al^{3+} en position d'échange. Divers travaux ont montré qu'un sol acidifié est un sol-H, mais que, au bout d'un temps relativement court (quelques heures), le sol devient-AlH. L'origine de cet aluminium est à rechercher dans les minéraux argileux attaqués au niveau de leurs bordures et de leurs cavités hexagonales⁽⁷⁾

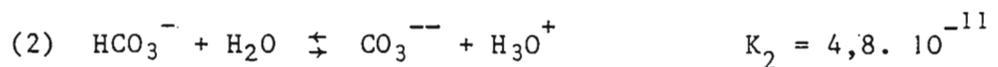
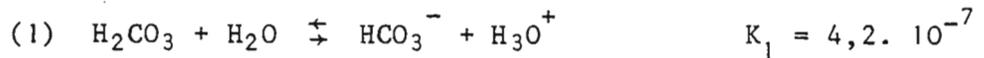
(1). TRUOG, 1916 ; (2). BRADFIELD et al, 1925 ; (3). VIETCH, 1904) ;
 (4). DAIKUHARA, 1914, MIRASOL, 1920, HARTWELL et PEMBER, 1918 etc.. ;
 (5). PAVER et MARSHALL, 1934 ; (6). CHERNOV, 1947 ; (7). MILLER, 1965.

FACTEURS INFLUENCANT LA REACTION DU SOL.

Il est difficile de fixer, a priori, quel doit être le pH d'un sol. Une suspension d'argile sans autre cation que H^+ est à pH 3,0. La neutralisation complète d'un sol ne se produit pas à pH 7,0, mais à un pH légèrement alcalin ; à pH 7,0, il existe encore des ions H^+ en quantité appréciable. BRADFIELD et ALLISON⁽¹⁾, ont constaté que les sols calcaires en équilibre avec le CO_2 de l'atmosphère ont un pH maximum de 8,3 ; comme aux U.S.A. les sols sont, en majorité, saturés de calcium, ils ont suggéré que le sol saturé en cations soit assimilé à celui qui est en équilibre avec $Ca CO_3$ sous une pression partielle de CO_2 de 0,0003 bars ; mais, il existe beaucoup de sols sans calcaire et saturés.

Influence du gaz carbonique. L'augmentation de la pression partielle de gaz carbonique se traduit par une augmentation de sa dissolution dans l'eau (cf. Loi de HENRY, chapitre 10) et par une diminution du pH.

Supposons que la concentration en CO_2 passe à 10^{-2} mole/litre.



Dans le calcul, n'intervient que l'équation (1), car la seconde acidité est trop faible.

$$\begin{aligned} [H_3O^+] &= \sqrt{K_1 C} \\ [H_3O^+] &= \sqrt{4,2 \cdot 10^{-7} \times 10^{-2}} = \sqrt{42 \cdot 10^{-10}} \\ &= 6,4 \cdot 10^{-5} \end{aligned}$$

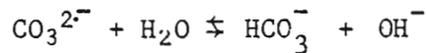
(1). BRADFIELD et ALLISON, 1933 ; (2). MEHLICH, 1939.

$\log 6,4$ est compris entre $\log 6 : 0,77$ et $\log 7 : 0,84$
donc on peut prendre $0,8$.

$$\text{pH} = 5 - 0,8 = 4,2$$

Influence du carbonate de sodium ($c = 10^{-2}$ mole/l.).

Dans l'hydrolyse d'un sel de diacide faible, c'est l'équilibre correspondant à l'acidité la plus faible qui sera prépondérante :



D'après l'équation (2), on a :

$$\begin{aligned} [\text{H}_3\text{O}^+] &= \sqrt{\frac{K_e \cdot K_2}{c}} \\ &= \sqrt{\frac{10^{-14} \times 4,8 \cdot 10^{-11}}{10^{-2}}} = \sqrt{4,8 \cdot 10^{-23}} \\ &= 7 \cdot 10^{-12} \\ \text{pH} &= 12 - 0,84 = 11,16 \end{aligned}$$

On peut tirer de ces calculs, quelques conclusions concernant les sols :

a). Les sels neutres provenant d'un acide fort et d'une base forte ne modifient pas le pH du sol.

b). L'acide carbonique, ou un sel d'une base faible et d'un acide fort ont tendance à abaisser le pH du sol.

c). Les sels d'acides faibles et de bases fortes ont tendance à élever le pH. La présence dans le sol de sulfites, de sulfures de sodium ont tendance à élever le pH. Il en est de même du carbonate de sodium produit par la réaction :

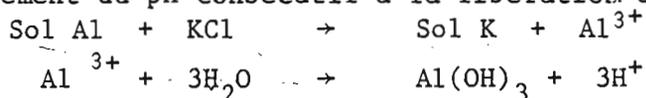


C'est l'ion carbonate qui provoque la montée du pH et non le sodium.

Le rapport Sol/Eau. Une gamme de rapports sol/eau a été préconisée. Aux U.S.A. on utilise le rapport 1/1 ; en France le rapport 1/2,5. Pour les sols salés, on préconise de mesurer le pH sur le liquide extrait de la pâte saturée.

Le temps de contact est parfois variable. On recommande généralement de prendre 30 minutes ou d'attendre que le pH soit stabilisé.

Addition de solutions salines. Lorsqu'on ajoute une solution saline à un sol acide, il y a échange entre Al et la cation ajouté en même temps, abaissement du pH consécutif à la libération de nouveaux ions H^+



Lorsqu'on part d'un sol riche en oxydes ou hydroxydes, présentant au pH du sol, une capacité d'échange anionique, les anions Cl^- sont fixés sur le sol avec libération d'anions OH^-



Il y a donc dans ce cas libération d'anions OH^- et montée du pH. Le pH de la suspension saline est alors plus élevé que celui de la suspension aqueuse. La valeur de ΔpH

$$\Delta\text{pH} = \text{pH}_{\text{KCl}} - \text{pH}_{\text{eau}}$$

jusqu'alors négative, devient nulle ou positive (cf. chapitre 11 pour de plus amples développements).

Des mesures du pH sont effectuées en présence d'autres sels comme Ca Cl_2 qui modifie le pH. Avec Ca Cl_2 0,01 M, les divers rapports sol/eau donnent sensiblement le même pH.

LA REACTION DE QUELQUES CATEGORIES DE SOLS.

Donner des règles précises apparaît très difficile car elles sont sujettes à de multiples exceptions. Toutefois, on peut dire que les sols des régions pluvieuses, pourvus d'un bon drainage sont acides, tandis que les sols des régions sèches sont neutres à alcalins.

Les exceptions sont multiples et doivent pouvoir être expliquées par des particularités de l'environnement et de la station. Il est fréquent, par exemple, que l'horizon A, rechargé en cations par des apports réguliers d'origine biologique, ait un pH plus élevé que l'horizon B sous-jacent, mais cette règle n'est pas toujours respectée.

Les pH très acides sont dûs à la présence d'acides à pK_A inférieurs ou proches de 0 : minéraux comme l'acide sulfurique dans certaines mangroves drainées, ou organiques, comme dans les podzols.

Les pH très alcalins sont dûs aux carbonates ou bicarbonates de sodium fréquents dans certaines zones semi-arides ou à mauvais drainage, dans un environnement où le sodium est présent.

Les pH de quelques sols sont donnés au tableau 9-D.

LA LUTTE CONTRE L'ACIDITE DES SOLS.

Une constatation maintenant très ancienne (plus d'un siècle et demi) est que de bien meilleurs résultats culturaux sont obtenus lorsque l'on combat l'acidité des sols. Le pH est relevé lorsqu'on ajoute aux sols de la chaux, du calcaire ou de la dolomie broyés. Les premiers résultats ont été obtenus par RUFFIN en 1832.

En Europe, on estime qu'il faut remonter le pH à 7,0 ; le *besoin en chaux* est la quantité de chaux nécessaire par hectare pour amener le pH à 7,0. En zone intertropicale on estime maintenant qu'il est à la fois coûteux et inutile de dépasser 5,5.

Ce besoin en chaux est très variable suivant les teneurs en matière organique, argile, sable, degré de saturation, pH initial etc. On estime que pour augmenter le pH d'une unité il faut pour

- . un sol argileux 3 à 5 t/ha de CaO
- . un sol limoneux 2 à 3 t/ha
- . un sol sableux 1 à 2 t/ha

En Floride⁽¹⁾, où abondent les dolomies, on considère que la roche broyée, à action lente est suffisamment efficace et bon marché. De plus, le magnésium est utile aux plantes et le maintien du pH élevé évite l'assimilation du cuivre.

En fait, la lutte contre l'acidité du sol est équivalente à la lutte contre l'aluminium échangeable du sol. Cet aspect sera traité plus longuement au chapitre 17.

LES SOLS A pH ELEVE:

Dans certaines zones à climat assez fortement contrasté, on peut observer des sols où le pH peut atteindre des valeurs de 9 à 10. Elles s'accompagnent généralement de propriétés physiques défavorables. Ces sols ont un complexe absorbant où le sodium est abondant. On constate également la présence de bicarbonates et/ou de carbonates solubles (cf. Tableau 9-D).

LE POUVOIR TAMPON DES SOLS.

Le pH joue un rôle très important dans le sol. Ses variations ont des répercussions importantes sur diverses propriétés telles que le potentiel d'oxydo-réduction, la stabilité des complexes, la stabilité de certains ions, la vie microbienne et tout ce qui en découle.

Le sol possède la propriété de s'opposer aux variations du pH ; il possède donc un pouvoir tampon, qui est défini par VAN BREEMEN et WIELMAKER (1974) par la relation :

$$\beta C_{i\text{sol}} = \frac{dC_i}{dpH}$$

ou β est le nombre d'équivalents par unité pH ; il exprime la variation du pH du système en fonction de dC_i équivalents de bases fortes ou d'acides forts par litre de solution.

(1). ANDERSON, 1964.

Le sol s'oppose aux variations de pH en captant ou fournissant des protons. Ce rôle est tenu par le complexe absorbant, les composés organiques, le CO_2 de l'atmosphère du sol (à ce sujet cf. chapitre 16). Les ions H_3O^+ , H_4N^+ , Al^{3+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , SiO_3H^+ , participent à l'abaissement de l'alcalinité tandis que HCO_3^- et $\text{CO}_3^{2-}\text{OH}^-$ réduisent l'acidité du sol.

Différentes méthodes ont été préconisées pour mesurer le pouvoir tampon du sol qui se comporte comme un polyacide.

5. L'OXYDO-REDUCTION.

De même que l'eau véhicule les protons, elle sert de support aux électrons qui peuvent être gagnés ou perdus par des atomes ou des ions.

DEFINITIONS.

Toute *perte* d'électron est une *oxydation* ; tout *gain* d'électron est une *réduction*. Tout corps susceptible de faire perdre un ou plusieurs électrons à un autre est un accepteur d'électrons, c'est donc un *oxydant*. Inversement, tout donneur d'électrons est un *réducteur*.

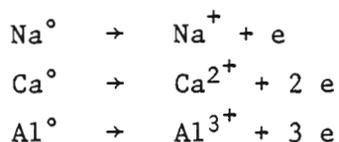
D'une manière générale, oxydant et réducteur sont liés par la relation générale :



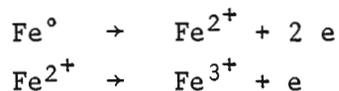
n est le nombre d'électrons e intervenant dans la réaction qui est dite d'oxydo-réduction.

QUELQUES EXEMPLES.

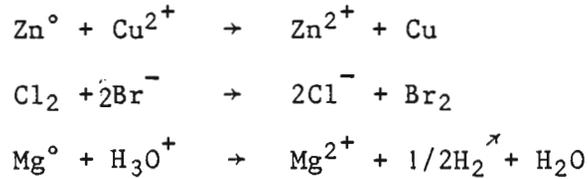
a. Un métal qui s'ionise perd un ou plusieurs électrons : oxydation



b. Un élément qui possède plusieurs valences, peut perdre ses électrons périphériques en plusieurs temps :



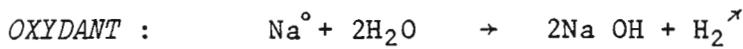
c. La transformation d'un atome en ion peut être due à l'influence d'un *autre ion*.



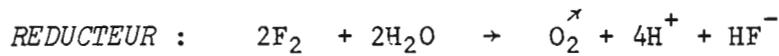
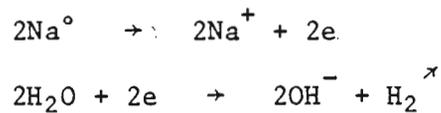
à l'influence d'un *autre atome*.



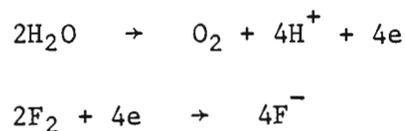
d. L'eau a un comportement particulier tantôt oxydant, tantôt réducteur.



Cette équation peut se décomposer en :



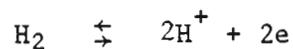
Cette équation peut se décomposer en :



Dans le premier cas, les électrons fournis par le sodium sont consommés par l'eau qui est donc un *oxydant*.

Dans le second cas, les électrons fixés par le fluor sont fournis par l'eau qui est donc un *réducteur*.

e. Cas de l'hydrogène. La réaction d'ionisation de l'hydrogène est une réaction d'oxydo-réduction.



Par analogie avec la notation pH, on écrira :

$$\log \frac{1}{[H_2]} \quad \text{ou} \quad -\log [H_2] = rH_2$$

$$\log \frac{1}{[e]} = -\log [e] = pe$$

EVALUATION DU POTENTIEL D'OXYDO-REDUCTION.

Soit une équation d'oxydo-réduction du type :



où A B C D sont des constituants

a b c d le nombre de molécules

qui fait intervenir n électrons e^- , qui n'existent pas indépendamment.

L'application de la loi d'action de masse à l'équilibre ci-dessus, conduit à l'équation de NERNST.

$$E^\circ = -\frac{\Delta G_r^\circ}{nF} \quad \text{où} \quad \Delta G_r^\circ = -RT \ln K$$

où ΔG_r° est l'énergie libre réactionnelle

n le nombre d'électrons échangés

F constante de Faraday

$$E^\circ = -\frac{RT}{nF} \ln K$$

$$\text{où} \quad K = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

Dans cette équation :

$$R = 8,314 \text{ Joules}$$

$$T = 273 + t$$

$$F = 96500 \text{ Coulombs}$$

Si on transforme Ln en log :

$$E = E_0 + \frac{0,06}{n} (\text{ou } 0,059) \log \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

On convient que, dans ce type de réaction, les produits d'oxydation et les électrons se trouvent toujours dans le membre de droite de l'équation :



Le potentiel correspondant à l'équation ci-dessus est mesuré par comparaison à une électrode standard à hydrogène. Il est appelé *POTENTIEL D'OXYDATION* E_h à 25°C et 1 atm.

$$\text{On a : } E_h = E_0 + \frac{RT}{nF} \text{Ln} \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]}$$

$$\text{ou } E_h = E_0 + \frac{0,06}{n} \log \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]}$$

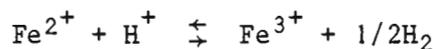
E_0 est le potentiel normal du couple Red-Ox

$E_h = E_0$ lorsque $[\text{Ox}] = [\text{Red}]$

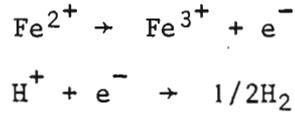
MESURE DU POTENTIEL D'OXYDATION E_h .

On divise les réactions d'oxydo-réduction en demi-piles ou demi-réactions.

Soit à examiner l'oxydation des ions ferreux en ferriques par l'équation :



Cette réaction globale représente la somme de deux réactions :



Chacune de ces réactions représente une demi-pile.

En appliquant la formule générale à l'équation précédente on a :

$$E_h = E_o + 0,06 \log \frac{[\text{Fe}^{3+}] [\text{H}_2]^{1/2}}{[\text{Fe}^{2+}] [\text{H}^{+}]}$$

$$E_h = E_o + 0,06 \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} + 0,06 \log \frac{[\text{H}_2]^{1/2}}{[\text{H}^{+}]}$$

Par convention, lorsque la pression $\text{H}_2 = 1 \text{ atm}$ et $[\text{H}^{+}] = 1$, son potentiel est nul.

Dans ce cas, on a :

$$E_h = E_o + 0,06 \log \frac{\text{Fe}^{3+}}{\text{Fe}^{2+}}$$

La mesure de E_h , obtenue avec une demi-pile à hydrogène de potentiel 0 et une demi-pile où $\text{Fe}^{3+} = \text{Fe}^{2+}$, est 0,77 v.

Toutes les réactions d'oxydo-réduction sont caractérisées par un potentiel normal, qui correspond au potentiel d'une pile constituée par une demi-pile à hydrogène et une demi-pile où $\text{Red} = \text{Ox}$.

Dans la pratique, on remplace la demi-pile à hydrogène par une électrode standard, à calomel par exemple. Dans ce cas :

$$E_h = \text{fem} + 0,244 \text{ v}$$

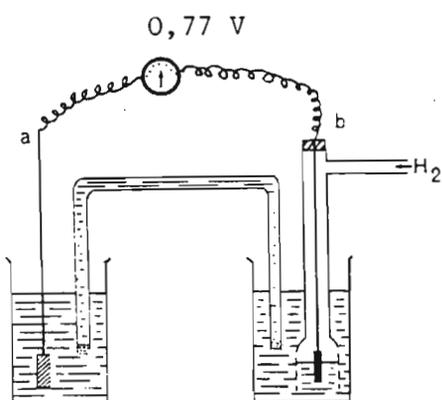
La mesure de E_h peut être effectuée à l'aide d'un potentiomètre, comme pour le pH.

On peut remplacer cette mesure par l'utilisation de produits organiques qui changent de couleur avec le $r\text{H}_2$ (Tableau 9-E).

Chaque couple d'un système d'oxydo-réduction est caractérisé par un potentiel normal E_0 . La comparaison des valeurs de E_0 permet de classer les couples entre eux et par rapport au potentiel du couple hydrogène/ion hydrogène dont la valeur est 0. Quelques valeurs sont données au tableau 9-F. On peut faire à propos de celui-ci quelques observations.

- Tous les systèmes dont le E_0 est négatif sont plus réducteurs que l'hydrogène. Plus la valeur absolue de E_0 est grande et plus le pouvoir réducteur est important. Les alcalins et alcalino-terreux sont beaucoup plus réducteurs que le zinc ou le fer.

- Tous les systèmes dont le E_0 est positif sont moins réducteurs que l'hydrogène. Celui dont le pouvoir réducteur est plus faible est celui dont le E_0 est plus grand. Par exemple, la réduction de Mn^{3+} en Mn^{2+} se produit à un potentiel beaucoup plus faible que celui qui est nécessaire pour réduire le Fe^{3+} en Fe^{2+} .



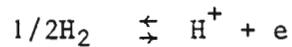
a électrode de Pt trempant dans solution Fe^{2+}/Fe^{3+}

b électrode à H_2 ($p = 1 \text{ atm}$, $t = 25^\circ C$)

6. QUELQUES APPLICATIONS AUX SOLS DE L'EQUATION DE NERNST.

1. Relations entre Eh, pH et rH₂.

Si l'on part de l'équation :



le nombre d'électrons est $n = 1$ et $E_0 = 0$

$$\begin{aligned} E_h &= 0,06 \log \frac{[\text{H}^+]}{[\text{H}_2]^{1/2}} \\ &= 0,06 \log [\text{H}^+] - \frac{0,06}{2} \log [\text{H}_2] \end{aligned}$$

$$E_h = -0,06 \text{ pH} + 0,03 \text{ rH}_2$$

$$\text{d'où } \text{rH}_2 = 33,3 E_h + 2 \text{ pH}$$

2. Appréciation de la proportion de fer ferreux et ferrique dans un mélange Fe³⁺/Fe²⁺.

Supposons que l'on ait mesuré un Eh de 0,5 v et portons cette valeur dans l'équation :

$$\begin{aligned} E_h &= E_0 + 0,059 \log \frac{\text{Fe}^{3+}}{\text{Fe}^{2+}} \\ 0,5 &= 0,77 - 0,059 \log \frac{\text{Fe}^{2+}}{\text{Fe}^{3+}} \\ \log \frac{\text{Fe}^{2+}}{\text{Fe}^{3+}} &= \frac{0,5 - 0,77}{-0,059} = -\frac{0,27}{-0,059} = \frac{270}{59} = 4,58 \\ \frac{\text{Fe}^{2+}}{\text{Fe}^{3+}} &= 10^{4,58} = \frac{10^5}{2,6} \# 40.000 \end{aligned}$$

Par conséquent, il y a 40.000 fois plus de Fe²⁺ que de Fe³⁺.

3. Pouvoir tampon d'une solution contenant Red et Ox conjugués.

Si x est la teneur en Ox, la teneur en Red est $100-x$. L'équation de Nernst s'écrit :

$$E_h = E_o + 0,059 \log \frac{x}{100-x}$$

Une telle fonction se traduit par une courbe donnée par la figure 9-2 quand $x = 50$ $E_h = E_o$

L'addition d'une quantité variable de forme réduite ou oxydée se traduit par une variation modeste de E_h . Dans le cas du fer on a, par exemple, pour :

$$\frac{\text{Fe}^{3+}}{\text{Fe}^{2+}} = 100 = 10^2 \quad E_h = 0,89$$

$$\frac{\text{Fe}^{3+}}{\text{Fe}^{2+}} = \frac{1}{100} = 10^{-2} \quad E_h = 0,65$$

Par conséquent, des variations très importantes dans les proportions de Fe^{3+} et Fe^{2+} se traduisent par une variation modérée de E_h qui passe de 0,89 à 0,65 v.

4. Domaines de stabilité de l'eau.

L'équation fondamentale est :



pour laquelle la constante d'équilibre :

$$\frac{P[\text{H}_2]^2 \cdot P[\text{O}_2]}{[\text{H}_2\text{O}]^2} = K$$

La variation d'énergie libre ΔG_r° pour cette équation est :

$$113,4 \text{ Kcal} \cdot \text{mole}^{-1} \quad \text{d'où}$$

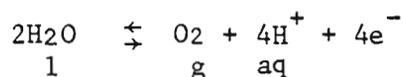
$$\Delta G_r^\circ = -1,364 \log K$$

$$\text{on tire} \quad K = P(\text{H}_2)^2 P(\text{O}_2) = 10^{-83,1}$$

La dissociation en hydrogène et oxygène est donc extrêmement faible.

La stabilité de l'eau peut s'exprimer en fonction de Eh et pH.

L'eau est considérée comme un oxydant dans la réaction :



pour laquelle $E_0 = 1,23 \text{ v}$

$$E_h = 1,23 + \frac{0,059}{4} \log \frac{[\text{O}_2] [\text{H}^+]^4}{[\text{H}_2\text{O}]^2}$$

Dans les conditions choisies $P(\text{O}_2) = 1$ $\text{H}_2\text{O} = 1$

$$\text{d'où } E_h = 1,23 - 0,059 \text{ pH}$$

Par conséquent, dans un diagramme Eh/pH l'équilibre entre l'eau et l'oxygène à 1 atm est représenté par une droite de pente -0,059.

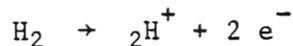
Pour une pression d'oxygène quelconque, on aura :

$$E_h = 1,23 + \frac{0,059}{4} \log P(\text{O}_2) - 0,059 \text{ pH}$$

La pression partielle d'hydrogène est fixée si on choisit celle d'oxygène, en vertu de l'équation :



En appliquant l'équation de Nernst à



$$E = E_0 + \frac{0,059}{2} \log \frac{[\text{H}^+]^2}{P(\text{H}_2)}$$

Pour cette réaction $E_0 = 0$, on peut donc écrire :

$$E = -\frac{0,059}{2} \log P(\text{H}_2) - 0,059 \text{ pH}$$

Lorsque $P(H_2)$ est 1 atm, il reste :

$$E = - 0,059 \text{ pH}$$

Par conséquent, le domaine de stabilité de l'eau est délimité lorsque les pressions d' O_2 et d' H_2 sont 1 atm, par deux droites parallèles.

$$E = 1,23 - 0,06 \text{ pH}$$

$$E = - 0,06 \text{ pH}$$

Les figures 9-3 et 9-3' permettent de distinguer plusieurs zones. En haut de la figure, c'est la zone où l'oxygène se dégage. En bas et à gauche, c'est la zone où l'hydrogène se dégage. Entre les deux limites de stabilité de l'eau est la zone où vont se situer les conditions du sol à la partie supérieure, aérobies et à la partie inférieure, anaérobies.

Si l'on porte la valeur de Eh dans l'équation donnant rH_2 , on obtient pour la première droite $rH_2 = 40$ et pour la seconde $rH_2 = 0$.

DIAGRAMME DE STABILITE DES HYDROXYDES DE FER.

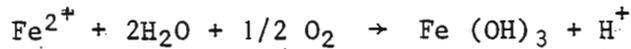
Le diagramme de la figure 9-4 montre la répartition des espèces ferrique et ferreuse en fonction de Eh et pH. La courbe AB correspond à la ligne de partage entre les espèces ferrique et ferreuse. Le diagramme montre que :

- le fer ferreux sous forme ionique n'existe qu'aux pH acides et à Eh bas.
- le fer ferrique, à l'état d'hydroxyde est la forme des pH neutre et alcalin et Eh moyen.
- l'hydroxyde ferreux suppose un Eh très bas à pH très alcalin.

A un pH donné (6 par exemple), le passage à conditions réductrices à oxydantes (à l'air) provoque le changement des ions en hydroxyde $Fe(OH)_3$.

A un Eh donné (0,5 v par exemple) le passage de milieu acide à alcalin a le même effet.

Dans la zone des eaux météoriques :



En appliquant la loi d'action de masse :

$$K = \frac{[\text{H}^+]}{[\text{Fe}^{2+}][\text{O}_2]^{1/2}} \quad \text{ou} \quad \text{Fe}^{2+} = \frac{[\text{H}^+]}{K[\text{O}_2]^{1/2}}$$

D'où l'on déduit que le Fe^{2+} est proportionnel à l'acidité mais inversement proportionnel à l'oxygène.

REDUCTION DES SULFATES.

La réduction des sulfates est donnée au diagramme Eh-pH de la figure 9-5. En milieu très acide on passe par un intermédiaire soufre avant d'atteindre l'hydrogène sulfuré. A pH 6 la réduction s'opère à Eh voisin de - 0,2 v.

OXYDATION ET REDUCTION DANS LES SOLS.

Les changements du potentiel redox sont parmi les plus significatifs qui s'opèrent dans tous les sols submergés en permanence ou par intermittence. Ceci est particulièrement important dans les rizières.

Les changements sont dus à l'intervention de réducteurs comme la matière organique. Pour que ceux-ci puissent agir efficacement, il faut qu'ils opèrent en l'absence d'oxygène. L'influence des bactéries est très importante, mais non déterminante.

AOMINE⁽¹⁾ a fait l'inventaire des réductions qui s'opèrent dans un sol. Le tableau N° 9-G résume ces actions. D'une manière générale, un milieu acide est plus favorable aux réductions qu'un milieu alcalin

(1). AOMINE, 1962.

Dans un sol, les électrons proviennent essentiellement de la matière organique tandis que le fer, le manganèse, le soufre, l'azote sont les accepteurs d'électrons.

Un très grand nombre de sols ont un Eh ou rH_2 élevés. Ils conservent des couleurs vives, par suite de la présence de fer à l'état trivalent.

Lorsque le sol est soumis à un engorgement temporaire sur tout ou partie du profil, on voit apparaître des marbrures, taches, jaunes grises ou noires qui indiquent que le fer, le manganèse sont successivement réduits et réoxydés ce qui permet un déplacement, puis une immobilisation.

Lorsque le sol est soumis à un engorgement total et permanent, l'action réductrice de la matière organique est portée à son maximum. Le fer et le manganèse peuvent être réduits et exportés.

Tous ces phénomènes sont en relation avec l'état stationnel du sol. Ils ont lieu sous tous les climats, suffisamment humides.

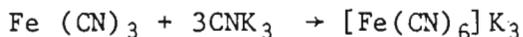
Davantage de détails seront donnés à l'occasion du chapitre 19 consacré au fer et au manganèse.

7. COMPLEXES ET CHELATES.

Certains corps porteurs de doublets disponibles sont susceptibles de fournir des électrons ; ce sont des donneurs ou D. D'autres sont susceptibles de les fixer, ce sont des accepteurs ou A.

Si les donneurs ne sont pas reliés entre eux on parlera de *complexe* ; si les donneurs sont reliés entre eux on parlera de *chélate*⁽¹⁾ car l'accepteur est pris par le donneur comme dans une pince (Fig.9-6).

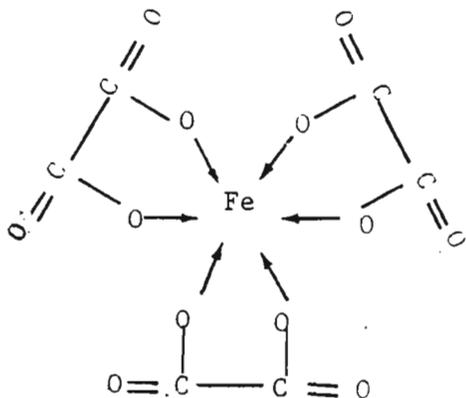
Une complexation est illustrée par une des réactions suivantes :



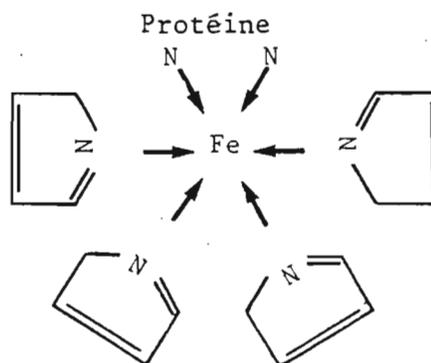
Hg, Pt, Fe sont les accepteurs,

I, Cl ou CN sont des *donneurs indépendants*.

Exemple de chélation :



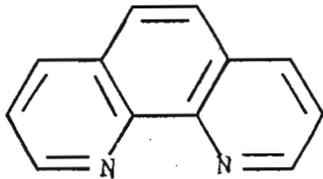
Fe avec acide oxalique



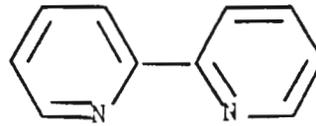
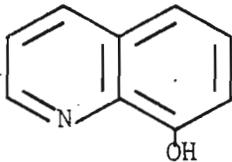
Hémoglobine

(1) Du grec *chela* = pince.

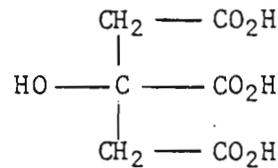
Parmi les chélatants particulièrement importants en chimie du sol, il faut signaler toutes les molécules qui ont, côte à côte, deux fonctions comportant un atome porteur d'un doublet et susceptible de le donner à un accepteur. Parmi les fonctions, citons - COOH, -COH, - NO₂, - NH₂, -OH.



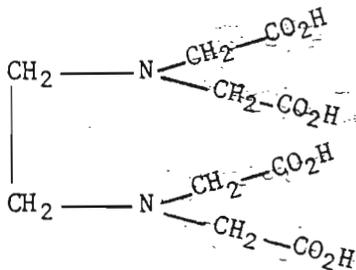
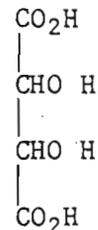
ortho-phénanthroline

 $\alpha \alpha'$ di-pyrridyle

oxine



acide citrique

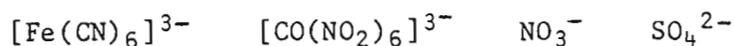
Acide éthylène diamine
tétra acétique
ou EDTA

acide tartrique

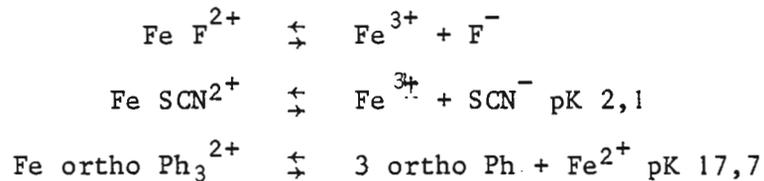
Il existe de nombreux acides bâtis sur le modèle de l'EDTA.

COUPLES ACCEPTEURS-DONNEURS.

Il existe des complexes parfaits. Mis dans l'eau, ils sont très stables et ne se dissocient pas, il n'y a pas apparition de liaisons ioniques ; tel est le cas de :



Par contre, beaucoup de complexes réagissent avec l'eau :



Le complexe ortho-phénantroline est beaucoup plus stable que celui du sulfocyanure ; il est donc recommandé pour les déterminations colorimétriques de préférence au sulfocyanure. Il supporte beaucoup mieux la dilution. Les complexes avec l'oxine sont encore beaucoup plus stables.

La dissociation dans l'eau est donc une donnée importante pour la connaissance des chélates. On peut leur appliquer la notion de constante d'équilibre Kc. Plus Kc est petit (ou pKc grand) plus le donneur est fort. Ceci permet de comparer la force des couples donneurs accepteurs (tableau 9-H). Le complexe Fe-EDTA est le plus fort et le fer aura tendance à déplacer les autres métaux. Ce complexe ferrique a quelques propriétés remarquables :

- Il est stable à froid au permanganate.
- KSCN ne donne de couleur qu'en milieu très acide.
- L'oxine ne donne pas de réaction.
- Un phosphate ou phtalate ne le décompose pas
- Il est décomposé par les bases fortes.

Aux pH usuels du sol le Fe Y⁻ n'est pas détruit facilement ; comme il est soluble, il peut migrer, alors que l'ion Fe³⁺ est immobilisé sous forme d'hydroxyde.

Au laboratoire on sait préparer des chélates avec diverses substances comme le DTPA (acide diéthylène triamine pentacétique), EDDHA (acide éthylène di o-hydroxyphénylacétique) et d'autres.

Les métaux peuvent être très variés ; outre le fer, on peut chélater le manganèse, le zinc, le cuivre, le calcium, le magnésium.

Il est parfois utile de faire absorber des métaux par les tissus des végétaux, alors même que les plantes poussent sur une source abondante de minéraux, d'où ces métaux ne peuvent être extraits. L'industrie chimique sait préparer des *séquestrants* qui sont des chélates du métal ; du fait de leur solubilité, ils pénètrent très facilement dans la plante.

La *chlorose ferrique*, sur sols très calcaires par exemple, peut être combattue très efficacement de cette manière alors que, ajouter un sel ferreux ou ferrique au sol est sans effet, l'hydroxyde précipitant immédiatement, sans utilité pour la plante. Ce qui est vrai pour le fer l'est également pour le zinc⁽¹⁾.

Toutefois, même un chélate de fer (Fe EDTA) ayant un coefficient de dissociation très faible est susceptible de subir des transformations lorsqu'on l'introduit dans le sol⁽²⁾. La réaction :



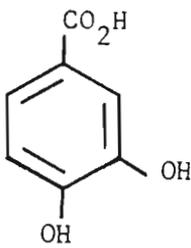
peut être déplacée vers la droite en raison de la précipitation instantanée de l'hydroxyde de fer insoluble. Le Fe du chélate peut également entrer en compétition avec d'autres cations existant à l'état échangeable dans le sol, comme Ca^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} . Il peut donc se produire plusieurs réactions les unes très rapides au départ, suivies par d'autres plus lentes.

Il est envisagé enfin d'étudier le comportement du fer dans les sols⁽³⁾, d'établir s'il contient du fer assimilable par les végétaux en les traitant par des chélatants (EDTA, EDDHA, DPTA). La quantité extraite est liée à l'activité métabolique du fer dans la plante. Avec le DTPA le niveau critique se situe à 6 ppm.

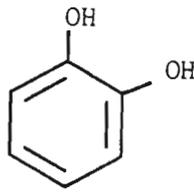
(1). BOAWN, 1973 montre que Zn EDTA est beaucoup plus efficace que ZnSO_4 , qui dans plusieurs cas est même sans effet ; (2). DYANAND et SINHA, 1979 ; (3). JOHNSON et YOUNG, 1973 ; GONZALEZ, GOEKE et SCHALSCHA, 1972 ; DE BOER et REISENAUER, 1973.

8. LES SUBSTANCES CHELATANTES NATURELLES DANS LES SOLS.

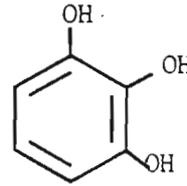
Les substances organiques disposant de fonctions - COOH, -CHO, -NH₂, - OH, proches l'une de l'autre sont susceptibles de chélater des métaux. Les polyphénols⁽¹⁾ paraissent les plus efficaces, comme par exemple



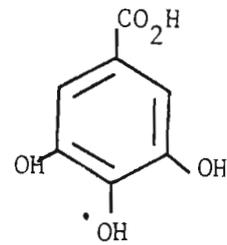
Acide
Protocatéchique



Pyrocatéchol



Pyrogallol



Acide Gallique

Ces substances sont rarement à l'état libre, mais engagées sous forme d'hétérosides ou d'esters. La combinaison avec des sucres donne des produits très solubles donc mobiles.

Il existe également des substances macromoléculaires complexes, les tannins, la lignine qui comprennent des molécules polyfonctionnelles plus simples. Par hydrolyse, ou dégradation biologique, ces diverses substances produisent des molécules plus réduites susceptibles de chélater des métaux comme le fer ou l'aluminium.

Les feuilles qui tombent sur le sol⁽²⁾ sont, dès leur arrivée, susceptibles de livrer par simple dissolution des substances phénoliques capables de mobiliser du fer. Mais ces substances sont très biodégradables et le trajet doit être fort court.

(1). BLOOMFIELD, 1951, 1952 ; (2). SCHNITZER et DELONG, 1959.

Les solutions tombant de la voûte des arbres, sous l'effet de la pluie apportent au sol des substances chélatantes. *Quercus falcata*, *Quercus virginiana*, *Pinus palustris* sont des espèces poussant sur des podzols en Caroline du Nord USA⁽¹⁾. Les solutions recueillies à partir de ces arbres ont été lyophilisées. 20 kg de matières organiques solubles peuvent être fournies par hectare ; 1,53 à 0,15 kg de fer par hectare et 0,7 à 0,22 kg d'aluminium par hectare peuvent être mobilisés de cette manière. Ces solutions contiennent des polyphénols, des sucres réducteurs et des acides organiques.

BLOOMFIELD⁽²⁾ a montré qu'en versant de l'eau sur des feuilles de Kauri (*Agathis* sp.), on obtenait des polyphénols susceptibles de mobiliser du fer. LOSSAINT⁽³⁾ a montré que des hêtres, des pins pouvaient fournir les mêmes substances.

La recherche de ces substances a été effectuée dans les sols, dans la comparaison des sols bruns et des podzols⁽⁴⁾. Dans les premiers, la biodégradation est forte, la vie de ces substances est courte et ne permet ni leur accumulation dans les sols ni l'entraînement du fer et de l'aluminium. Par contre dans les horizons A des podzols on peut trouver beaucoup plus d'acides phénols et plus spécialement de l'acide vanillique. Dans un B de podzol, on peut extraire trente fois plus d'acide vanillique que dans un B de sol brun. La biodégradation est donc faible, ainsi que la polymérisation ; les substances organiques peuvent migrer facilement en entraînant des métaux. Ce processus de chélation des métaux, combinée à l'éluviation des substances organométalliques a été dénommée "chéluviation" par SWINDALE et JACKSON⁽⁵⁾. Les acides fulviques, principaux agents de cette chéluviation doivent être considérés comme un mélange d'acides polyfonctionnels comme l'acide tartrique, citrique, succinique, lactique et de poids moléculaire assez bas.

(1). MALCOM et Mc CRACKEN, 1968 ; (2). BLOOMFIELD 1951, 1952, 1956 ; (3). LOSSAINT, 1959 ; (4). BRUCKERT, 1970 ; (5). SWINDALE et JACKSON, 1956.

9. CONCLUSIONS.

Dans ce chapitre, ont été passés en revue un certain nombre de propriétés qui résultent de l'eau et des ions, des électrons et de certains anions qu'elles sont susceptibles de posséder en solution homogène. Les propriétés qui en résultent pour le sol sont importantes.

La connaissance des lois fondamentales qui les régissent est apparue nécessaire et ceci a obligé à rappeler un certain nombre de notions de thermodynamique, de cinétique sans toutefois les approfondir. L'étudiant trouvera en bibliographie la liste de certains ouvrages et articles où ces matières sont traitées en détail. A chaque sujet abordé, des exemples concrets relatifs aux sols et à leurs constituants ont été donnés, montrant que ces données fondamentales sont utiles pour expliquer les phénomènes pédologiques.

Dans ce chapitre, des exemples relatifs au fer, à l'aluminium, au manganèse, au soufre, particulièrement importants en pédologie, ont été présentés. Ils permettent de mieux comprendre la dynamique qui sera évoquée dans des chapitres ultérieurs.

	0	10	18	25	30	40	50	60	100	Degrés C
Constante Diélectrique	88			80					48	
Constante de Dissolution	14,9	14,5	14,2	14,0	13,8	13,5	13,3	13,0		
Viscosité	1,79	1,30	1,05	1,0	0,80	0,65	0,55	0,47	0,28	poises 10^{-3}
Tension superficielle	75,6	74,2	73	72	71,2	69,6	67,9	66,2	58,9	dynes/cm
	Chaleur de vaporisation 539,5 cal/g Chaleur de fusion 79,4 cal/g Température critique 365° C Pression critique 200,5 atm. Densité à 4°C 1									

Tableau 9-A : Quelques caractéristiques de l'eau pure.

Nature des Eaux	Charge minérale	Principaux ions
Eaux de Pluie	en ppm 25 - 30	$\text{Cl}^- \text{SO}_4^{2-} \text{Na}^+ \text{Ca}^{2+}$
Eaux de surface	300 - 500	$\text{HCO}_3^- \text{Ca}^{2+} \text{Mg}^{2+}$
Eaux de profondeur	500 à 5000	$\text{Cl}^- \text{HCO}_3^- \text{Ca}^{2+} \text{Mg}^{2+} \text{Na}^+$
Eaux Séléniteuses	en g/litre 2 - 2,5	$\text{SO}_4^{2-} \text{Ca}^{2+}$
Eaux de mer semi-ouverte (Ex. Baltique)	8 - 10	$\text{Cl}^- \text{Na}^+$
Eaux de mer	34 - 38	$\text{Cl}^- \text{Na}^+$

Tableau 9-B : Quelques caractéristiques des eaux naturelles

1). Acides forts $pK_A \leq 0$		pK_A
Acide perchlorique		-8,0
" sulfurique		-7,5
" chlorhydrique		-7,0
" nitrique		-3,0
Hydronium		-1,75
2). Acides moyens pK_A 0 à 4		
Acide phosphorique (1)	$PO_4H_2^+ + H^+$	2,1
" salicylique		3,0
" fluorhydrique		3,15
" nitreux		3,35
" formique		3,7
" tartrique		3,0-4,3
" lactique		3,9
" citrique		4,2
" acétique		4,8
3). Acides faibles pK_A 4 à 10		
Acide carbonique (1)	$H_2CO_3 \rightleftharpoons HCO_3^- + H^+$	6,35
" sulfhydrique	$H_2S \rightleftharpoons HS^- + H^+$	7,0
Ion ammonium	$NH_4^+ \rightleftharpoons NH_3 + H^+$	9,2
Acide phosphorique (2)	$H_2PO_4^- \rightleftharpoons HPO_4^{2-} + H^+$	7,2
Acide silicique (1)	$H_4SiO_4 \rightleftharpoons H_3SiO_3^- + H^+$	9,7
Acide carbonique (2)	$HCO_3^- \rightleftharpoons CO_3^{2-} + H^+$	10,3
4). Acides très faibles pK_A 10 à 14		
Acide silicique		12,0
Acide phosphorique (3)	$HPO_4^{2-} \rightleftharpoons H^+ + PO_4^{3-}$	12,3
Eau	$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$	14,0

Tableau 9-C : Force de quelques acides d'intérêt pédologique

Catégorie de sol	pH
Rendzine	7,0 - 7,5
Sol brun calcaire	7,2 - 7,5
Vertisol	6,7 à 8,5
Andosol dystrique	5,0 - 6,0
Andosol eutrique	6,0 - 7,0
Sol brun acide	4,5 - 5,5
Sol brun lessivé	5,5 - 6,5
Sol brun eutrophe	6,5
Brunizem	5,5 - 6,5
Chernozem	6,8 - 7,5
Kastanozem	7,0 - 7,5
Podzol	< 5,0
Fersiallitiques	6,5 à 8,2
Ferrallitiques	4,0 à 6,7
Halomorphes salins	6,8 à 7,5
Solonetz (B)	8 à 10

Tableau 9-D : pH de quelques sols (Horizon A)

Colorant	Valeur rH ₂		
O-crésol indophénol	incolore	20	violet
Bleu de méthylène	incolore	13	bleu
Carmin d'indigo	incolore	6	pourpre
Rouge neutre	jaune pâle	4	rose orangé

Tableau 9-E : Changement de couleur de produits organiques en fonction de rH₂

Forme réduite		Forme oxydée	E ₀ en v.
K	↕	K ⁺ + e	-2,92
Ca	↕	Ca ²⁺ + 2e	-2,87
Na	↕	Na ⁺ + e	-2,71
Mg	↕	Mg ²⁺ + 2e	-2,34
Al	↕	Al ³⁺ + 3e	-1,67
Mn	↕	Mn ²⁺ + 2e	-1,18
Zn	↕	Zn ²⁺ + 2e	-0,76
Fe	↕	Fe ³⁺ + 3e	-0,44
Ni	↕	Ni ²⁺ + 2e	-0,25
H ₂	↕	2H ⁺ + 2e	0
S ²⁻ + 4H ₂ O	↕	SO ₄ ²⁻ + 8H ⁺ + 8e	+0,16
4OH ⁻	↕	O ₂ + H ₂ O + 4e	+0,40
Fe ²⁺	↕	Fe ³⁺ + e	+0,77
Mn ²⁺ + H ₂ O	↕	MnO ₂ + H ⁺ + 2e	+1,23
H ₂ O	↕	1/2 O ₂ + 2H ⁺ + 2e	+1,23
Mn ²⁺	↕	Mn ³⁺ + e	+1,51

Tableau 9-F : Valeur de E₀ de quelques réactions d'intérêt pédologique

Type de réduction	Eh ₆ en v
Disparition de O ₂	0,5 à 0,6
Réduction des nitrates	0,4 à 0,45
Réduction des nitrites	0,35 à 0,40
Réduction de Mn ⁴⁺ et Mn ³⁺ en Mn ²⁺	0,3 à 0,4
Réduction de Fe ³⁺ en Fe ²⁺	0,2 à 0,4
Réduction de SO ₄ ²⁻ en SH ⁻	0,0 à 0,2
Dégagement de H ₂	-0,15 à -0,2
Dégagement de CH ₄	-id.-

Tableau 9-G : Réductions opérées dans les sols
à pH 6 et Eh correspondant
(AOMINE, 1961)

D	A	pKc
Li Y ³⁻	Li ⁺	2,8
Ag Y ³⁻	Ag ⁺	7,3
Mg Y ²⁻	Mg ²⁺	8,7
Ca Y ²⁻	Ca ²⁺	10,7
Zn Y ²⁻	Zn ²⁺	16,3
Cu Y ²⁻	Cu ²⁺	18,8
Fe Y ⁻	Fe ³⁺	25,1

Tableau 9-H : pKc des couples donneurs-
accepteurs ou Y = EDTA.

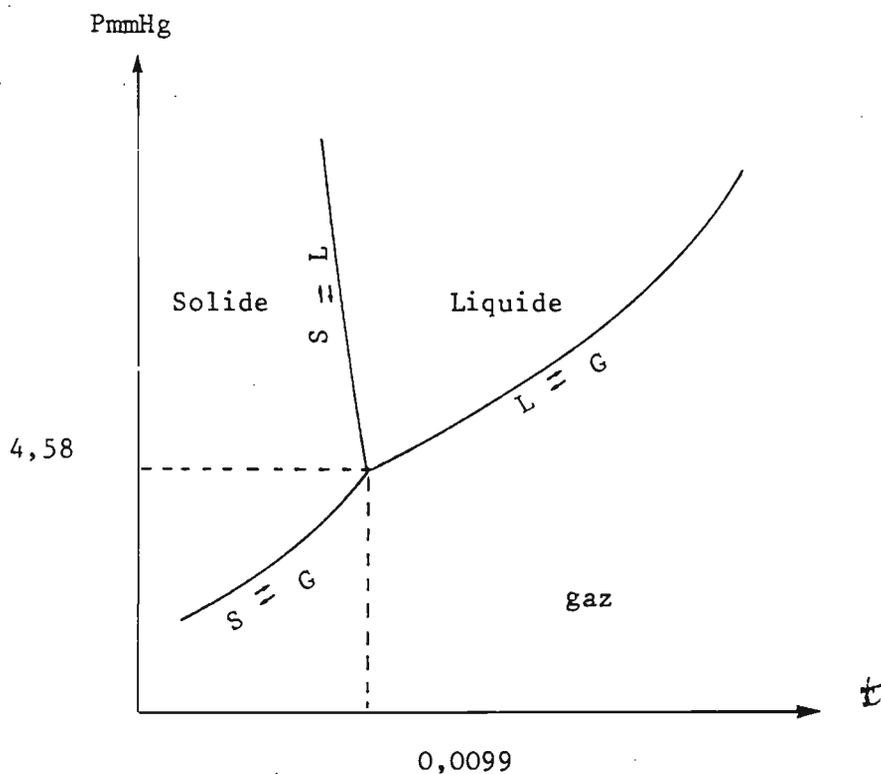


Fig. 9.1 - Diagramme des trois états de l'eau

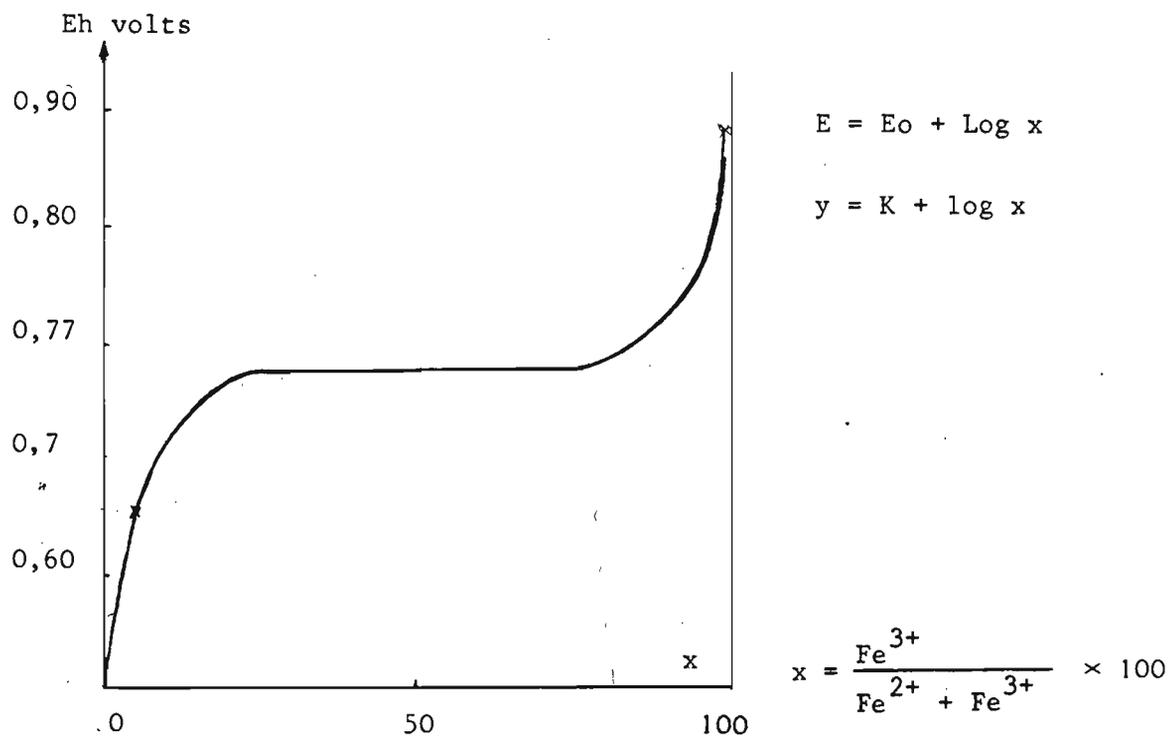


Fig. 9.2 - Variation de Eh en fonction de la teneur en Fe³⁺

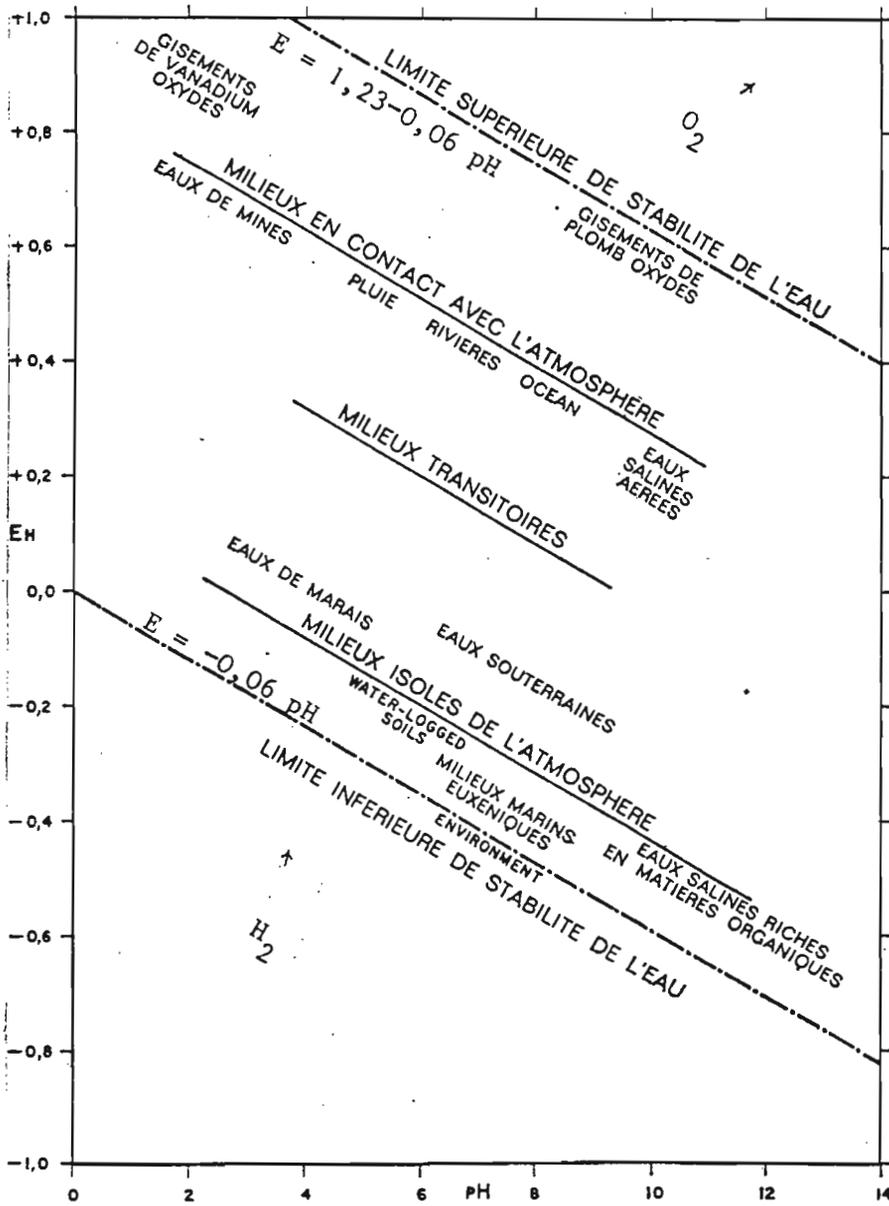


Fig.9:3' - Position approximative de quelques milieux naturels caractérisés au moyen du Eh et du pH.
GARRELS et CHRIST, 1967.

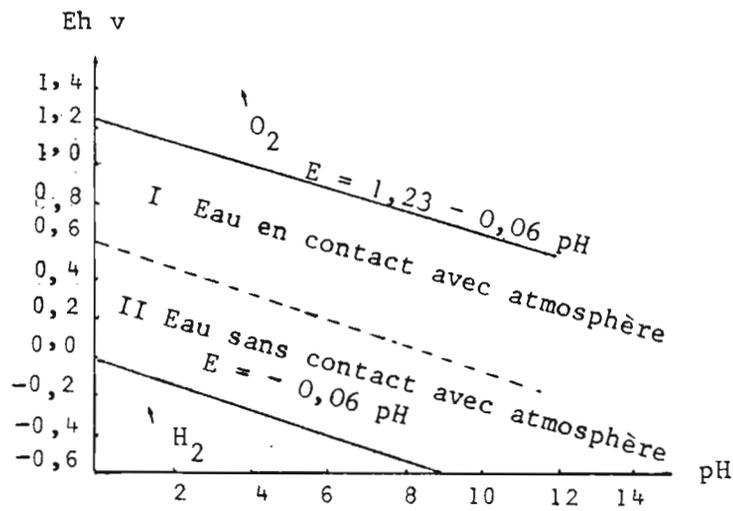


Fig. 9.3. Domaines de stabilité de l'eau

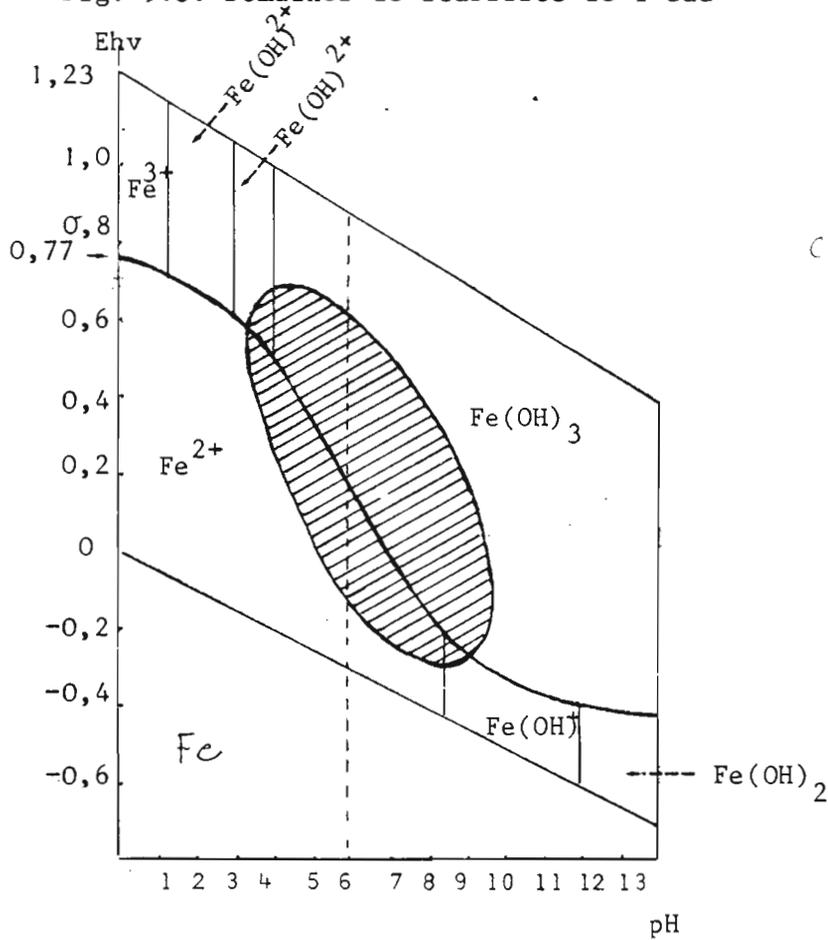


Fig. 9.4 - Diagramme de stabilité des hydroxydes de fer en milieu aqueux en fonction de Eh et pH - HEM et CROPPER, 1959

 Milieux naturels

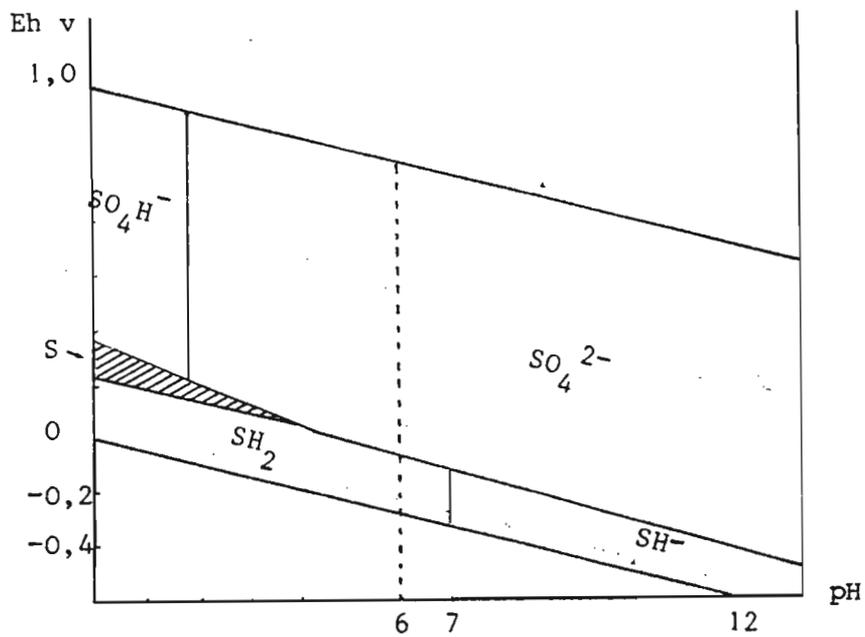


Fig. 9.5 - Diagramme de stabilité des combinaisons du soufre en fonction de Eh et pH GARRELS et CHRIST, 1967

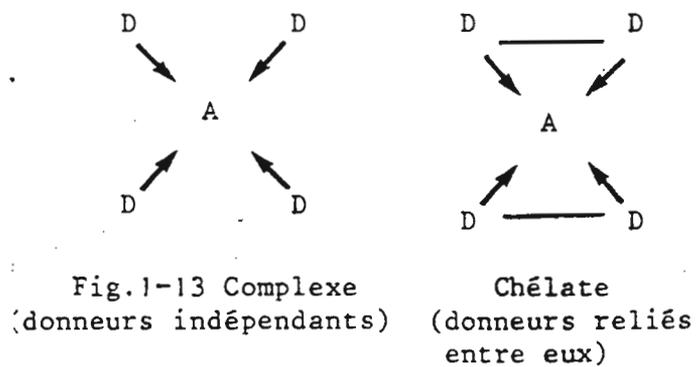


Fig. 9.6 - Représentation de complexe et chelate

CHAPITRE 10

LES REACTIONS EN MILIEU HETEROGENE

1. INTRODUCTION.
2. L'HYDRATATION.
3. LA DISSOLUTION : composés non ioniques, ioniques ;
produit de solubilité et constante d'équilibre.
4. MODIFICATION DE LA SOLUBILITE.
l'effet d'ion commun ; l'effet sel ; mesure de
la solubilité.
5. SOLUBILITE D'UN GAZ DANS L'EAU. LOI DE HENRY.
6. SOLUBILITE DES COMPOSES MOLECULAIRES.
7. L'HYDROLYSE.
8. CONCLUSIONS.

1. INTRODUCTION.

Le chapitre 10 concerne les réactions et équilibres en milieu hétérogène. En fait, il est consacré au problème de l'action de l'eau sur les constituants solides qui est particulièrement importante en pédologie.

On suivra la progression suivante :

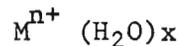
hydratation, solubilisation et hydrolyse

Dans tous les cas c'est l'eau qui est l'agent essentiel des opérations envisagées. Alors que dans le chapitre précédent, le milieu demeurait parfaitement homogène, dans le cas présent, le milieu peut être homogène, mais dans de nombreuses circonstances, le milieu est hétérogène.

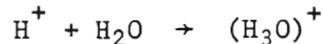
2. L'HYDRATATION.

L'hydratation est la fixation de molécules d'eau sur un ion ou un sel ou un oxyde par une réaction d'addition. Cette fixation peut revêtir plusieurs formes :

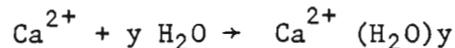
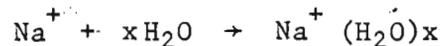
a). Un *ion* peut s'entourer de plusieurs molécules d'eau. Un cation M^{n+} attire très fortement les oxygènes de l'eau et il y a formation d'un *aquocomplexe* du type :



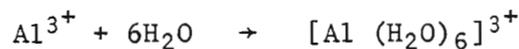
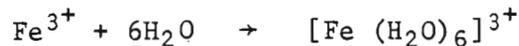
C'est le cas de l'ion hydronium :



ou de divers ions métalliques :



Les cations sont d'autant plus faciles à hydrater qu'ils sont plus petits et plus chargés.

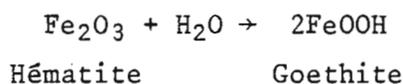


Au voisinage des métaux des minéraux argileux, l'eau est fortement attirée. Elle ne se contente plus de participer à l'hydratation de l'argile, mais elle est partiellement dissociée. L'eau au voisinage de l'argile, forme un film très difficile à séparer⁽¹⁾.



(1). FRIPIAT et HERBILLON, 1971 ; CHAUVEL, 1977.

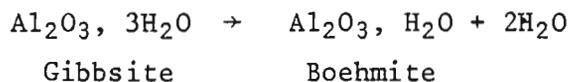
b). Une *molécule, oxyde* ou *hydroxyde*, peut fixer une ou plusieurs molécules d'eau. Un certain nombre de réactions peuvent être examinées sous l'angle de l'énergie libre de formation :



$$\Delta G_r = + 2 (-117,0) - [(-177,7) + (-56,7)] = + 0,4 \text{ KCal mole}^{-1}$$

Cette valeur positive indique que, théoriquement, l'hématite est plus stable que la goethite, ce qui n'apparaît pas être toujours le cas⁽¹⁾.

Avec l'oxyde d'aluminium, inconnu dans les sols, il est possible d'avoir plusieurs hydroxydes, la gibbsite $\text{Al}(\text{OH})_3$, la plus fréquente, la boehmite ou le diaspore AlOOH . Le diaspore ne peut être considéré comme un produit du sol ; il n'en est pas de même de la boehmite. Les calculs thermodynamiques donnent pour la réaction suivante :



$$\Delta G_r = (-435,0) + 2 (-56,7) - (-554,6) = + 6,2 \text{ KCal mole}^{-1}$$

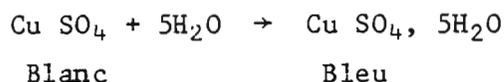
Cette valeur positive indique que la gibbsite est la phase stable, par rapport à la boehmite à 1 atm et 25°C. Il n'en est pas de même, à d'autres pressions et températures, ainsi que l'indique le diagramme de KENNEDY⁽²⁾ (Fig.10-1). La formation des hydroxydes, à partir des oxydes, s'accompagne d'ailleurs d'un changement complet de structures. Il en est de même lorsque l'on passe d'un hydroxyde à un autre.

c). Les cas suivants sont relatifs aux *sels* et aux *minéraux argileux*.

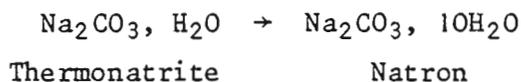
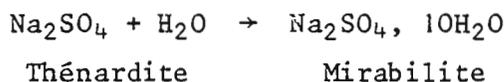
(1). SCHWERTMANN et TAYLOR in DIXON et al, 1977. (cf. chapitre 19).

(2). KENNEDY, 1959.

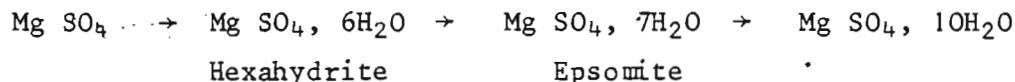
En ce qui concerne les sels, un grand nombre d'entre eux sont susceptibles de fixer des molécules d'eau. Un exemple caractéristique est celui du sulfate de cuivre qui change de couleur :



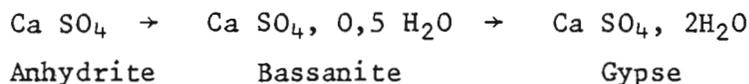
Divers sels naturels peuvent exister sous forme anhydre et sous forme hydratée :



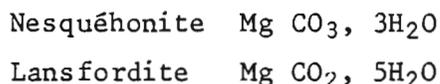
Certains peuvent présenter plusieurs états d'hydratation comme :



L'existence de degrés d'hydratation intermédiaires est particulièrement importante dans le cas du sulfate de calcium (cf. Chapitre 16) :



On connaît également, à partir de la magnésite, les carbonates hydratés suivants :



Par contre, des sels très courants comme le chlorure de sodium ou le carbonate de calcium, sont anhydres. Toutefois, si les trémies des marais salants emprisonnent un peu d'eau, celle-ci ne peut être considérée comme une eau d'hydratation.

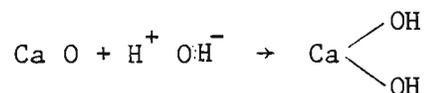
Les minéraux argileux fixent des quantités notables de molécules d'eau (cf. CAILLERE et HENIN⁽¹⁾). Cette fixation est particulièrement importante dans le cas des *smectites*. Cette eau se place entre les feuillets. Elle est perdue ou gagnée de manière réversible et contribue, au cours des saisons, à la morphologie des vertisols. Les fentes de retrait, les slickensides, sont dus à la perte puis à la fixation de molécules d'eau.

L'*halloysite* est également un minéral argileux susceptible de fixer des molécules d'eau entre les feuillets (d passe de 7,3 à 10,0 Å), mais la réversibilité de l'hydratation est moins bonne qu'avec les *smectites*.

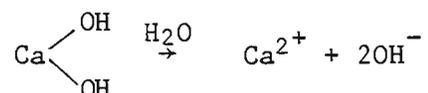
Dans les andosols, les allophanes sont également susceptibles de fixer de nombreuses molécules d'eau ; l'évaluation de cette eau est un des moyens qu'on peut envisager pour identifier ces sols.

D'autres structures, comme celle des *zéolites*, sont également susceptibles de fixer des molécules d'eau. Cette fixation est réversible au-dessous de 100°.

Toutes les fixations d'eau précédentes concernent les molécules entières. On peut également procéder à l'hydratation par l'intermédiaire des ions provenant de la dissociation de l'eau :



En solution cet hydroxyde s'ionise complètement en :



(1). CAILLERE et HENIN, 1964.

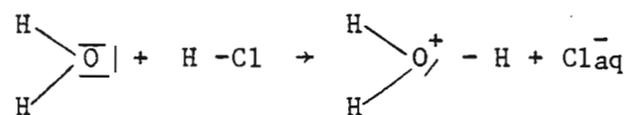
3. LA DISSOLUTION est un phénomène général, par lequel une substance solide, liquide ou gazeuse placée au contact d'un liquide forme, en s'y mélangeant, un nouveau liquide homogène en tous ses points.

Le solvant peut être un liquide quelconque, mais, nous ne nous intéresserons qu'au cas de l'eau qui est un excellent solvant, en raison de sa constante diélectrique élevée ($\epsilon = 81$) (comparée à celle de l'alcool éthylique pour lequel $\epsilon = 25$).

Les réactions de dissolution peuvent être *exothermiques* ou *endothermiques* (dissolution de divers sels). Certaines substances peuvent être très facilement dissoutes (sels), d'autres au contraire, sont très peu solubles (oxydes et hydroxydes).

L'eau dissout des *composés ioniques* comme les sels, les acides, les bases, les gaz comme l'acide chlorhydrique, l'ammoniac, l'anhydride sulfureux, le chlore, le gaz carbonique. L'eau dissout également des *composés moléculaires*, non ioniques, comme des sucres, des alcools et divers produits minéraux comme l'acide silicique, les hydroxydes.

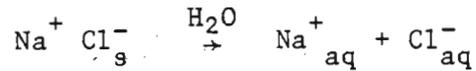
DISSOLUTION DES COMPOSES NON IONIQUES ou à caractère ionique. C'est le cas par exemple de l'acide chlorhydrique à l'état gazeux où les liaisons sont surtout de type covalent (cf. chapitre 1). Au moment de la mise en solution, des ions vont apparaître



De nombreux acides, minéraux ou organiques, sont ainsi dissous dans l'eau, avec apparition d'un anion et d'un ion hydronium.

DISSOLUTION DE COMPOSES IONIQUES : les sels .

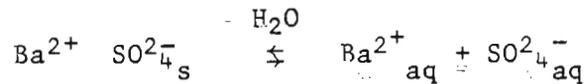
Les sels sont constitués par un assemblage d'anions et de cations liés dans le solide et répartis suivant une distribution géométrique régulière. Dans le cas du chlorure de sodium, il s'agit d'un cube à face centrée (cf. chapitre 1). Au cours de la dissolution, l'eau dissocie les ions de charge opposée en détruisant le réseau cristallin. Les ions libérés sont immédiatement solvatés.



Dans ce cas, l'énergie de solvatation est très supérieure à l'énergie réticulaire.

Il existe de nombreux sels où c'est l'inverse qui se produit. Quelques ions passent en solution, mais la majeure partie du sel reste à l'état solide.

Dans le cas du sulfate de baryum, très peu soluble, les ions en solution sont très peu nombreux et l'on considère que le sel, à l'état solide, n'a pas varié.



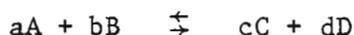
Le tableau 10-A présente les solubilités de quelques sels usuels. On constate que parmi les sels de sodium, le sulfate et le carbonate sont beaucoup moins solubles à froid que le chlorure ; à chaud, c'est l'inverse. Parmi les sels de potassium, le chlorure présente à basse température, une solubilité analogue à celle du chlorure de sodium. Par contre, aux fortes températures, il est nettement plus soluble.

Le tableau 10-B montre que certains sels usuels, comme le sulfate et le carbonate de calcium, présentent des solubilités de plus en plus faibles et qu'elles s'expriment commodément en ppm. D'autres substances, comme le sulfate de baryum, ou certains sels d'argent (chlorure ou chromate), utilisés en analyse, présentent des solubilités encore plus faibles qui ne peuvent plus s'exprimer par les méthodes habituelles. On fera appel alors au *produit de solubilité*.

PRODUIT DE SOLUBILITE ET CONSTANTE D'EQUILIBRE.

Soit une réaction entre deux constituants A et B qui donne lieu à la production de C et D ; a, b, c et d sont les nombres de molécules ou d'ions de chaque constituant ; [A] [B] [C] [D] sont les activités des constituants (activité = f. concentration). Le coefficient d'activité tend vers 1 lorsque la concentration tend vers 0, c'est-à-dire aux très fortes dilutions.

Pour la réaction :



la loi d'action de masse s'écrit :

$$\frac{[C]^c \times [D]^d}{[A]^a \times [B]^b} = K_e$$

où K_e est la constante d'équilibre.

Cette équation peut s'appliquer à l'étude d'un produit très peu soluble, car les concentrations des ions en solution sont très faibles, tandis que la majeure partie du produit reste insoluble. Dans ce cas, il peut être considéré comme constant. Si on prend comme exemple le sulfate de baryum :



Lors de la mise en solution, le nombre de moles de sulfate de baryum varie très peu et peut être considéré comme constant.

$$\frac{[Ba^{2+}] [SO_4^{2-}]}{[Ba SO_4]_s} = K_e$$

Le dénominateur est considéré comme constant.

$$[SO_4^{2-}] [Ba^{2+}] = K_e \cdot [Ba SO_4]_s = K_s$$

Cette nouvelle constante K_s est appelée *produit de solubilité* (cf. tableau 10-C).

Applications numériques.

1. Cas du *sulfate de baryum*. La valeur de K_s à 25°C et 1 atm est : $1,0 \times 10^{-10}$. La solubilité du sulfate de baryum s'exprime par S . Lorsqu'il y a 1 Ba SO_4 , il y a 1 Ba²⁺ et 1 SO₄²⁻.

$$S = [Ba^{2+}] = [SO_4^{2-}]$$

$$K_s = S^2 = 10^{-10}$$

$$\text{d'où : } S = \sqrt{2 \times 10^{-10}} = 10^{-5} \text{ mole l}^{-1}$$

$$\text{soit : } 233 \times 10^{-5} \text{ g l}^{-1}$$

$$2,33 \times 10^{-3} \text{ g l}^{-1}$$

2. Cas du *chromate d'argent*.



$$K_s = [Ag^+] [Cr_4^{2-}] = 2 \cdot 10^{-12}$$

La solubilité du chromate d'argent est désignée par S . Lorsqu'il y a, en solution, une molécule de chromate d'argent, il y a 1 ion Cr O₄²⁻ et 2 ions Ag⁺

$$K_s = (S) (2S)^2 = 2 \cdot 10^{-12}$$

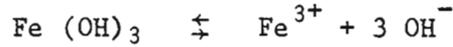
$$4 S^3 = 2 \cdot 10^{-12}$$

$$S = \sqrt[3]{\frac{10^{-12}}{2}} = \frac{10^{-4}}{1,26}$$

$$\text{soit : } 332 \times 8 \times 10^{-5} \text{ g l}^{-1}$$

$$2,65 \times 10^{-2} \text{ g l}^{-1}$$

3. Cas de l'hydroxyde ferrique.



$$K_s = [\text{Fe}^{3+}] [\text{OH}^-]^3 = 1. 10^{-36}$$

La dissolution de 1 mole de Fe (OH)_3 met en solution 1 ion Fe^{3+} et 3 ions OH^-

Si la solubilité est S

$$K_s = (S) (3 S)^3 = 10^{-36}$$

$$S \cdot 27 S^3 = 10^{-36}$$

$$27 S^4 = 10^{-36}$$

$$S = \sqrt[4]{\frac{10^{-36}}{27}} = \frac{10^{-9}}{2,3}$$

$$\text{soit : } 10,7 \times 4,3 \times 10^{-10}$$

$$4,63 \times 10^{-8} \text{ g l}^{-1} (1)$$

Les solubilités des produits peu ou très peu solubles sont souvent remplacées par les produits de solubilités ou produits des concentrations des ions dans la solution à saturation d'un sel (ou hydroxyde) peu soluble.

Ce produit s'exprime par K_s ou par pS tel que $pS = -\log K_s$. Un certain nombre de valeurs de K_s et pS sont données au tableau 10-C. Plus la valeur de pS est grande et moins le constituant est soluble. Mais la solubilité S en mole l^{-1} n'est obtenue qu'après un calcul analogue à ceux donnés ci-dessus. La tableau 10-C montre la différence, considérable, de solubilité entre l'hydroxyde ferrique et le sulfate de baryum considéré, en chimie analytique, comme très peu soluble.

(1) Un calcul analogue, effectué avec l'hydroxyde d'aluminium Al (OH)_3 pour lequel on prend $K_s = 10^{-34}$ donne une solubilité de $10,7 \cdot 10^{-8} \text{ g l}^{-1}$ soit environ deux fois plus grande que celle de l'hydroxyde ferrique, tout en demeurant extrêmement faible.



4. MODIFICATIONS DE LA SOLUBILITE.

La présence d'un autre sel que celui étudié peut amener des modifications notables de la solubilité : une diminution lorsque le deuxième sel a un ion commun avec le premier, une augmentation lorsqu'il n'y a pas d'ion commun avec le premier.

L'EFFET D'ION COMMUN.

Reprenons l'exemple du sulfate de baryum (solubilité 10^{-5} mole l^{-1}). A un litre d'une solution de sulfate de baryum, on ajoute 0,1 mole de SO_4^{2-} :

$$[SO_4^{2-}] [Ba^{2+}] = K_s$$

On appelle S' la solubilité nouvelle du sel en présence d'un excès de SO_4^{2-} :

$$[SO_4^{2-}] = S' + 0,1$$

$$[Ba^{2+}] = S'$$

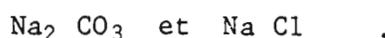
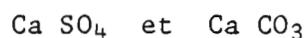
$$\begin{aligned} K_s &= (S' + 0,1) S' = 10^{-10} \\ &= S'^2 + 0,1 S' = 10^{-10} . \end{aligned}$$

S'^2 est très faible et peut être négligé

$$S' = \frac{10^{-10}}{0,1} = 10^{-9}$$

La solubilité a fortement diminué puisqu'elle est passée de 10^{-5} à 10^{-9} mole l^{-1} . Cet effet est important en chimie analytique. Dans le dosage des sulfates, on ajoutera un excès de Ba^{2+} pour diminuer la solubilité de $Ba SO_4$.

Dans la nature, cet effet intervient dans le cas de la présence simultanée de



Chaque sel influe sur la solubilité de l'autre (cf. chapitre 15).
Cet effet intervient également lorsqu'on ajoute du phosphate de calcium à un sol contenant du calcaire, du phosphate d'alumine à un sol riche en gibbsite ou kaolinite, du phosphate ferrique à un sol riche en goethite ou hématite etc.

L'EFFET SEL.

Lorsqu'on ajoute des ions étrangers à une solution, celle-ci ne peut plus être considérée comme diluée, les concentrations doivent être remplacées par les activités et K_s par $K_{s(a)}$.

$$K_{s(a)} = (C) (D) \\ = \gamma^+ [C] \cdot \gamma^- [D]$$

$$K_s = [C] [D]$$

où γ^+ est le coefficient d'activité du cation C

γ^- est le coefficient d'activité de l'anion D

$$K_{s(a)} = K_s \gamma^+ \gamma^-$$

Les valeurs γ^+ et γ^- peuvent être obtenues grâce à la formule de DEBYE-HÜCKEL (Introduction de III) qui montre que γ_i est fonction de la force ionique I de la solution et elle dépend elle-même de la charge Z_i et de la concentration C_i .

$$I = 1/2 \sum_i C_i Z_i^2$$

pour $I < 0,02$ la relation

$$\log \gamma_i = - \frac{AZ_i^2 \sqrt{I}}{1 + A_i B \sqrt{I}} \text{ s'écrit :}$$

$$\log \gamma = - 0,509 [Z^+] [Z^-] \sqrt{I}$$

En remplaçant K_s par S^2

et γ^2 par sa valeur tirée de la relation précédente,

on a :

$$\log K_{s(a)} = 2 \log S - 1,018 [Z^+] [Z^-] \sqrt{I}$$

$$\text{d'où} \quad \log S = 1/2 \log K_{s(a)} + 0,509 [Z^+] [Z^-] \sqrt{I}$$

On déduit de cette relation que, puisque $K_{s(a)}$ est une constante, par conséquent, S croît en même temps que \sqrt{I} lorsqu'on ajoute des espèces étrangères à la solution.

MESURE DE LA SOLUBILITE.

On fait appel à diverses techniques suivant la solubilité du corps à mesurer.

MESURE DIRECTE. Lorsque la solubilité est élevée, la mesure s'effectue en plaçant le produit dans une quantité déterminée d'eau, en s'arrangeant pour qu'il y ait un excès de sel non dissous. Un prélèvement de la solution, suivi d'évaporation, permet de mesurer la quantité de sel dissous dans le volume prélevé et par litre. Il est essentiel que la température soit parfaitement contrôlée. La solubilité doit en effet être donnée en grammes par litre à 25°.

MESURE par CONDUCTIMETRIE. Les quantités de constituants dissous sont faibles. On utilise alors, la propriété qu'ont les ions d'être conducteurs du courant électrique.

On appelle conductivité spécifique X , l'inverse $1/\rho$ de la résistivité :

$$C = X \frac{S}{l}$$

où S est la section en cm^2 l la longueur en cm.

On appelle conductivité équivalente Λ , le quotient de la conductivité spécifique X par le nombre d'équivalents c dissous dans l'unité de volume.

$$\Lambda = 1000 \frac{X}{\gamma}$$

où γ est la concentration mesurée en équivalents grammes/litre.

Pour une très grande dilution $\Lambda \rightarrow \Lambda^\infty$, pour les ions peu solubles.

$$\gamma = 1000 \frac{X}{\Lambda^\infty}$$

Λ^∞ est connu, X est mesuré, on déduit γ .

La conductivité s'^{exprime} en siemens (anciennement en mho).

L'unité pratique est le ms/cm/cm². On la désigne par EC.

MESURE POTENTIOMETRIQUE. Cette mesure s'applique à des substances très peu solubles. On fait appel à des piles où une des électrodes est immergée dans un liquide correspondant à la solution étudiée.

$$E_h = E_o - \frac{0,059}{2} \log K_s$$

où K_s est le produit de solubilité du corps.

5. SOLUBILITE D'UN GAZ DANS L'EAU.

Le gaz qui nous concerne essentiellement est le gaz carbonique. Sa solubilité dans l'eau obéit à la loi de HENRY.

$$P = H \cdot N$$

où P est la pression partielle en atmosphères

H est la constante de Henry

N est la fraction molaire $\frac{x_{CO_2}}{X_{H_2O}}$

où x et X représentent des nombres de molécules.

Soit à calculer S en mg/l pour 20°C et $3,3 \cdot 10^{-4}$ atm.

(cf. tableau 10-D)

pour cette température H = 1420

$$3,3 \cdot 10^{-4} = 1420 \cdot N$$

$$N = \frac{3,3 \cdot 10^{-4}}{1420} = 2,32 \cdot 10^{-7}$$

$$\text{où } N = \frac{x_{CO_2}}{X_{H_2O}}$$

Un litre d'eau contient $\frac{1000}{18} = 55,55$ moles

$$x_{CO_2} = N \times 55,55$$

Puisque 1 mole de CO₂ pèse 44 g, la concentration de CO₂ par litre d'eau correspond à :

$$s = N \cdot 55,55 \cdot 44 = N \cdot 2444,2 \text{ g/l}$$

d'où à 20°

$$\begin{aligned} s &= 2,32 \cdot 10^{-7} \cdot 2,444,2 \\ &= 0,567 \text{ mg.l}^{-1} \end{aligned}$$

Le tableau 10-D montre que la solubilité du gaz carbonique à la pression de $3.3 \cdot 10^{-4}$ atm est inversement proportionnelle à la température. On peut dire également qu'à une température donnée, la solubilité est proportionnelle à la pression partielle.

6. SOLUBILITE DES COMPOSES MOLECULAIRES.

L'eau est susceptible de dissoudre de nombreux corps non ionisés ; ils sont de nature organique ou minérale.

Parmi les substances organiques, les carbures gras ou aromatiques sont peu ou pas solubles, tandis que tous ceux qui présentent des fonctions comme alcool, aldéhyde, acide, phénol, amine etc. sont susceptibles de se dissoudre dans l'eau. Un certain nombre de substances organiques complexes comme les sucres, divers acides organiques à poids moléculaire faible sont également solubles.

Parmi les substances minérales, il faut signaler la possibilité de dissoudre des hydroxydes d'aluminium. GASTUCHE et HERBILLON⁽¹⁾ ont montré qu'il était possible, en dialysant un hydroxyde d'aluminium au moment de la précipitation, de provoquer sa dissolution suivie de sa reprécipitation. Les possibilités de genèse en milieu désionisé existent certainement dans la nature. Ainsi cette possibilité de faire véhiculer l'alumine, ne serait-ce que sur de courtes distances, est-elle à prendre en considération.

La dissolution de l'acide silicique monomère, aux pH usuels du sol (inférieurs à 10) est également une dissolution de ce type. Elle a été montrée par de nombreux chercheurs comme ILER, KRAUSKOPF, OKAMOTO etc. (cf. chapitre 17). La solubilité est de l'ordre de 120-130 ppm. Ce n'est qu'à des pH supérieurs à 10 que se produit une dissociation faisant apparaître des ions siliciques et des protons.

(1). GASTUCHE et HERBILLON, 1962.

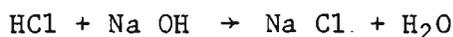
7. L'HYDROLYSE.

L'hydrolyse se produit lorsqu'une molécule AB est rompue par l'eau dont H^+ et OH^- est entraîné chacun par une partie de la molécule



Cette réaction est l'inverse de l'action d'un acide et d'une base, fournissant un sel et de l'eau.

Dans le cas d'un acide et d'une base également forts, cette réaction n'a pas lieu (cas de l'acide chlorhydrique et de la soude par exemple).



Il n'y a pas hydrolyse du chlorure de sodium. La réaction a toujours lieu de gauche à droite.

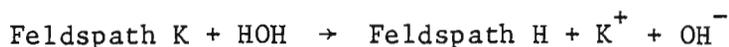
Lorsqu'on a une base faible et un acide fort ou un acide faible et une base forte, la réaction (1) peut avoir lieu.

Un grand nombre de silicates peuvent être considérés comme des sels d'un acide faible (silicique) et de bases fortes (potasse, soude, chaux). L'eau est donc susceptible de provoquer la formation d'acide silicique et de potasse ou de soude.

La destruction d'une structure primaire ou secondaire des sols est toujours possible, bien que très lente. Elle a été montrée par de nombreux auteurs⁽¹⁾. On peut en donner dès maintenant quelques exemples.

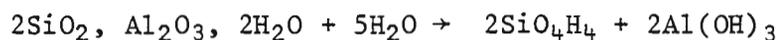
L'hydrolyse d'un feldspath par l'eau pure a été étudiée depuis longtemps, en particulier par DAUBREE⁽²⁾. En broyant un feldspath potassique sous l'eau, on fait apparaître de la potasse et la réaction devient alcaline.

(1). Cf. chapitre 14 ; (2). DAUBREE, 1869.



Naturellement, le feldspath H est très instable et sera détruit à son tour.

Mais l'hydrolyse d'un minéral argileux comme la kaolinite est également possible avec l'eau pure (PEDRO et al⁽¹⁾).



La dissolution de carbonate de magnésium s'accompagne également d'hydrolyse ce qui rend difficile l'estimation du produit de solubilité. Il y a, en effet, formation de carbonates magnésiens basiques tels que :



L'hydrolyse est un des processus importants de l'altération des minéraux primaires et secondaires. Mais elle opère rarement seule. Dans les sols, on doit considérer que l'hydrolyse au sens stricte où n'intervient que des molécules d'eau ou les ions H^+ et OH^- qui lui correspondent, doit être peu fréquente et seulement très loin de la surface. En effet, les ions H^+ produits par la dissociation de multiples acides (carbonique, minéraux, organiques), par la ferrololyse, les anions OH^- les anions minéraux et organiques participent chacun à sa manière à la destruction des structures primaires et secondaires.

(1). PEDRO, 1969 ; PEDRO et al, 1970.

8. CONCLUSIONS.

On a vu, dans ce chapitre, les effets successifs de l'eau sur les constituants des roches et des sols.

On assiste, dans certains cas, à l'hydratation ou fixation de molécules d'eau sur des structures anhydres ou peu hydratées. Cela est particulièrement important pour certains sels.

Puis commence la dissolution. L'eau provoque la formation d'une solution homogène en tous ses points. Cette nouvelle solution peut être ionique ou non ; elle peut contribuer à la formation d'ions. Cette dissolution est effectuée rarement avec des corps purs. Elle peut être aidée par la présence d'ions non communs (effet sel) ou contrariée par la présence d'ions communs (effet ion commun). L'eau peut dissoudre un gaz comme le gaz carbonique, obéissant à la loi de Henry.

L'altération des silicates d'aluminium et de magnésium, très fréquents dans la nature et assimilables à des sels d'acide faible et de bases fortes, relève du processus de l'hydrolyse.

Constituant	Température en °C					
	-10	0	20	40	70	100
Na ⁺ Sulfate		47	209	488		
Carbonate	25	70	215	>500		
Chlorure		355	360	366	378	398
Nitrate		720	880	1060		
K ⁺ Sulfate		85	109	140		
Chlorure		285	350	400	483	567
Nitrate		130	310	640		
Carnallite			645			
Mg ²⁺ Sulfate à 7H ₂ O			262	313		
Chlorure à 6H ₂ O		528	545	575		730

Tableau 10-A : Solubilité de quelques sels de sodium, potassium, magnésium à différentes températures en g l⁻¹

Constituant	Solubilité en ppm
Ca ²⁺ Sulfate	2200
Carbonate	14-15
Silice	120-130

Tableau 10-B : Solubilité de quelques produits peu solubles en mg l⁻¹ à 25°C

Constituant	Produit de solubilité	
	K_s	$pK_s = -\log K_s$
Al ³⁺ Hydroxyde Al(OH) ₃	1,0 10 ⁻³⁴ à 25°	34,0
Ag ⁺ Chlorure Ag Cl	1,1 10 ⁻¹⁰ à 25°	9,96
Chromate Ag ₂ CrO ₄	2,0 10 ⁻¹²	11,7
Ba ²⁺ Sulfate Ba SO ₄	1,1 10 ⁻¹⁰ à 25°	9,9
Ca ²⁺ Carbonate Ca CO ₃	1,2 10 ⁻⁸ à 25°	7,9
Oxalate Ca C ₂ O ₄ , 2H ₂ O	2,0 10 ⁻⁹	8,7
Sulfate Ca SO ₄	6,1 10 ⁻⁵	4,2
Fe ³⁺ Hydroxyde Fe(OH) ₃	1,1 10 ⁻³⁶ à 18°	35,9
Fe ²⁺ Hydroxyde Fe(OH) ₂	4,6 10 ⁻¹⁴ 18°	13,8
Mg ²⁺ Carbonate Mg CO ₃	2,0 10 ⁻⁴ à 25°	3,7
Hydroxyde Mg(OH) ₂	1,2 10 ⁻¹¹	10,9
Phosphate ammoniaco-magnésien Mg NH ₄ PO ₄ , 6H ₂ O	2,5 10 ⁻¹³ à 25°	12,6

Tableau 10-C : Produits de solubilité K_s (et $pK_s = -\log K_s$) de produits peu ou très peu solubles.

Température	H en atm. : moles de soluté/moles solvant	CO ₂ -S en mg/l pour PCO ₂ = 3,3.10 ⁻⁴
0	728	1,107
5	876	0,919
10	1040	0,774
15	1220	0,660
20	1420	0,567
25	1640	0,491
30	1860	0,433

Tableau 10-D.: Valeurs de la constante de HENRY et de la solubilité en CO₂ dans l'eau sous PCO₂ = 3,3.10⁻⁴

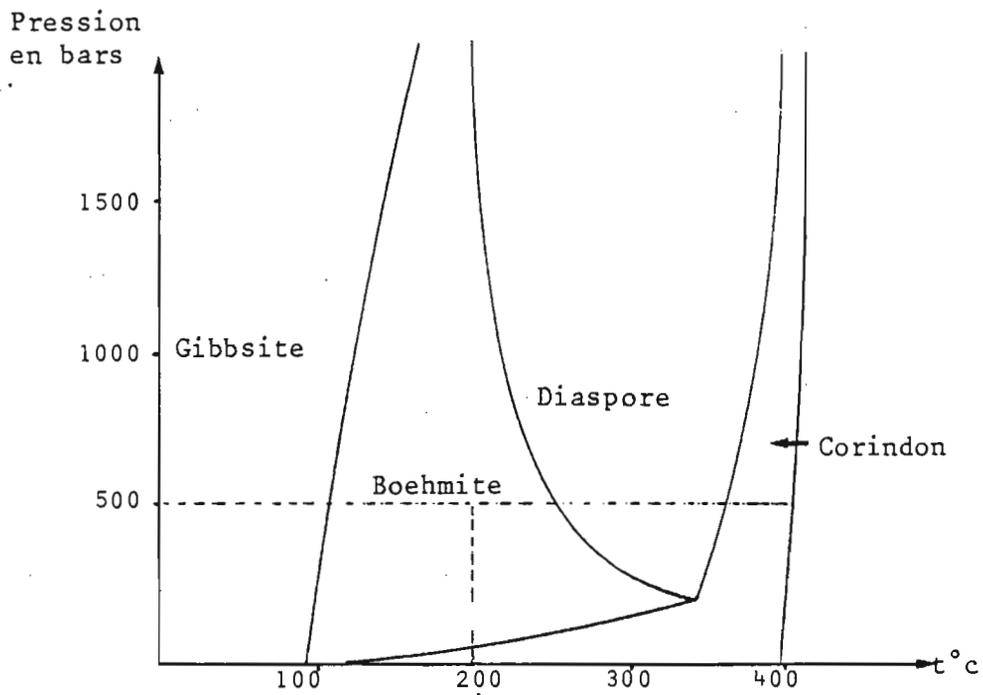


Fig.10-1 : Zones de stabilité des hydroxydes et de l'oxyde d'aluminium d'après KENNEDY, 1959.

1. INTRODUCTION : DEFINITIONS ET TERMINOLOGIE.

L'on prend un peu de poudre d'argile et qu'on la mélange avec de l'eau, la poudre paraît se dissoudre dans l'eau, comme un sel. Toutefois, on peut observer quelques effets optiques qui n'existent pas avec un sel.

- Si on regarde à travers la "solution" face à la lumière, elle paraît transparente, bien que de couleur brunâtre.

- Si on regarde la solution par le côté, la solution apparaît blanc bleuâtre et semble légèrement trouble. Ceci est dû à l'*effet Tyndall* (Fig.11.1).

La "solution" est en réalité un ensemble de très fines particules qui dispersent la lumière incidente dans toutes les directions. La lumière incidente est blanche ; celle qui est transmise jaune brun, celle qui est dispersée gris bleuâtre.

Ce comportement est dû à la présence de ces fines particules.

Observations au *microscope ordinaire*. La solution d'argile paraît généralement transparente. Il peut arriver qu'on voit quelques particules.

Observations à l'*ultra microscope*. Si on s'arrange pour que la lumière ne passe pas par l'objectif, le fond d'observation est sombre. On peut alors voir des éléments clairs sur fond sombre (Fig.11-2a et 11-2b).

A l'*ultra microscope*, les particules ne sont pas immobiles. Elles sont agitées par le *mouvement brownien* qui concerne à la fois les solides et l'eau. Les particules sont agitées également par un mouvement de rotation. La lumière réfléchie n'est pas constante, ce qui indique qu'elles ne sont pas sphériques.

La solution d'argile est une dispersion homogène de très petites particules. Une telle dispersion est une *solution colloïdale* ou "sol", si les dimensions sont telles qu'elles ne se déposent pas au bout d'un temps raisonnable⁽¹⁾. Si les dimensions sont plus fortes et que le dépôt se produit, on parlera de *suspension*. Mais la différence est arbitraire. On la fixe généralement à 1 μm (10^{-6}m). Dans une argile naturelle, il y a des particules de taille différente (Tableau 11-A).

L'observation au microscope électronique indique qu'elles ont des formes variables, telles que des *lames*, des *aiguilles* ou des *lattes*⁽²⁾. Mais la nécessité d'opérer à sec, peut modifier les formes. La diffraction par les rayons X montre que leur structure est cristalline.

Les particules dispersées se heurtent entre elles mais demeurent en suspension. Il n'en est plus de même si on ajoute une très faible quantité de sel. Elles se rassemblent alors et tombent. On observe alors un dépôt surmonté par un liquide limpide. Ce phénomène est la *floculation* ou *coagulation*. Si on enlève le sel et si on agite, on remet les particules en suspension. On dira alors *déflocculation* ou *peptisation* ou *stabilisation* (cf. Fig. 11-2b et 1 et 2).

Les forces qui rassemblent les particules sont attribuées à des forces de *Van der Waals* entre les atomes. La répulsion des particules dépend de la présence ou de l'absence d'un sel dans le "sol". La répulsion devient plus faible si la concentration n'est alors plus capable de contrebalancer les forces de Van der Waals et il y a flocculation.

Le terme *colloïdal*, contrairement aux définitions anciennes, ne doit pas être lié à l'état cristallin ou amorphe mais à une dimension. Une dispersion colloïdale est un système où des particules de 1 nm à 1 μm sont dispersées dans une phase continue de composition différente.

(1). De l'ordre de un jour ou deux.

(2). cf. chapitre 2 et cours sur minéraux argileux.

Les particules dispersées peuvent être des solides, des microgouttes de liquide, des bulles de gaz⁽¹⁾.

Les colloïdes sont généralement divisés en deux catégories les *colloïdes hydrophobes* (autrefois appelés suspensoïdes) et les *colloïdes hydrophiles* (autrefois appelés émulsionsoïdes). Hydrophobe signifie qui repousse l'eau ; hydrophile, qui a une affinité pour l'eau.

En réalité, les colloïdes hydrophobes ne le sont pas complètement et il y a toujours une ou deux couches d'eau adsorbées plus ou moins énergiquement. Les colloïdes hydrophobes sont très sensibles à l'action des sels.

Les *micelles* sont des unités constituées d'association de molécules dissoutes et de molécules de "sols" hydrophobes séparées par le liquide intermicellaire.

Gel. Par addition d'électrolytes à un "sol" modérément concentré, on obtient parfois un gel. Un gel est un système d'apparence homogène qui présente une certaine rigidité ou élasticité. On l'obtient avec la silice, l'alumine ou l'argile. Le gel est constitué par un "floc" unique qui occupe tout le volume disponible. La rigidité du système est assurée par les liaisons entre les particules. On peut figer ce gel par le froid et évaporer l'eau sous vide.

Dans la suite de ce chapitre, le mot "sol" désignera une solution colloïdale vraie, constituée de particules de petite taille dans un liquide (eau) et qui ne se déposent pas. Il diffère évidemment de sol, produit de la différenciation pédologique dans un matériau originel.

(1). Dans le cas de dispersion de microgouttes d'huile dans l'eau, on parlera d'*émulsion*, de fines particules solides ou liquides dans l'air, *aérosol*.

2. CARACTERISTIQUES D'UN "SOL".

Les particules d'un "sol" hydrophobe sont *chargées électrique-ment*. Lorsqu'on les soumet à un champ électrique, elles se déplacent vers une des électrodes :

- argiles, silice et quartz, soufre, sulfures etc. se déplacent vers l'anode ; ils sont chargés négativement.

- hydroxydes de fer et d'aluminium se dirigent vers la cathode, ils sont chargés positivement.

Le transport des particules dans un champ électrique est l'*électrophorèse*.

L'équilibre des charges d'un "sol" est incorporé dans le concept de la double couche (cf. Fig.11-3). Les charges de la particule ou couche solide et concentrées sur celle-ci, sont équilibrées par des charges équivalentes, mais dispersées, dans la solution voisine. La charge de la particule peut être due à des imperfections de la structure cristalline ou bien, préférentiellement, à l'adsorption d'ions à la surface : ions dits peptisants (Fig.11-4). Ils constituent une sorte de revêtement intérieur de la double couche. Une quantité équivalente d'ions compensateurs est accumulée près de la couche interne et constitue le revêtement extérieur. Il s'agit de l'électrolyte peptisant. La dissolution d'une partie du matériau colloïdal ou des produits de dissociation de l'eau agissent comme électrolyte peptisant.

Les ions peptisants peuvent être adsorbés sur la surface par des liens de chimi-sorption ou d'adsorption physique.

Il peut également se produire que des ions peptisants soient analogues à ceux du cristallite ; ces ions sont considérés comme "potential-determining".

Cas de $Al(OH)_3$. Suivant qu'on dispose dans la solution de Al^{3+} ou de OH^- , on obtient un sol positif ou négatif. L'influence du pH est déterminante. En milieu acide, des Al^{3+} sont disponibles et le "sol" devient positif ; en milieu alcalin OH^- et $Al(OH)_4^-$ sont disponibles et le "sol" devient négatif.

Ce schéma s'applique également à l'hydroxyde ferrique $Fe(OH)_3$. H^+ et OH^- sont les ions déterminant le potentiel.

DISPERSION.

L'obtention d'une argile à l'état de "sol" hydrophobe stable relève de la technique de l'analyse mécanique à laquelle il a été fait allusion dans le chapitre 7. La phase la plus importante est l'enlèvement des sels, autrement dit la dispersion.

Il existe des méthodes physiques faisant appel au broyage, à l'agitation rapide, à l'énergie ultrasonique. Dans tous les cas, il est souhaitable d'utiliser aussi un ion peptisant :

L'agitation dans l'eau apparaît souvent suffisante pour défai-
re mécaniquement les particules. On peut alors laisser reposer le sol floculé et siphonner le liquide surnageant puis recommencer, jusqu'à ce que les électrolytes provoquant la floculation soient éliminés.

On peut recourir à l'*ultrafiltration*, où l'ultra-
filtre a des pores suffisamment petits pour retenir les particules.

On peut procéder à la *dialyse* avec des membranes semi-permé-
ables laissant passer les sels et non le "sol" ; on peut également
utiliser l'*électrodialyse*.

CHUTE DES PARTICULES.

Toutes les particules, quelles que soient leurs dimensions, tombent au sein du liquide dans lequel elles sont dispersées. Même dans le cas de particules très fines et de suspensions stables, cette

chute a lieu.

La vitesse de chute v est donnée par la formule de STOKES :

$$v = \frac{2}{9} r^2 \frac{D_1 - D_2}{n} g$$

r = rayon de la particule assimilée à une sphère

D_1 = poids spécifique de la sphère g/cm^3

D_2 = poids spécifique du milieu g/cm^3

g = constante de gravitation 981 cm/sec

n = viscosité du fluide $g/cm/sec$

Dans les conditions de l'analyse mécanique :

$$r = \frac{D_1 - D_2}{n} g \text{ est constant, d'où :}$$

$$v = K. r^2$$

Si on remplace v par $\frac{e}{t}$ e = espace parcouru

Le temps de sédimentation pour parcourir un espace e par une sphère de rayon r est donc :

$$t = \frac{e}{K} \cdot \frac{1}{r^2}$$

Le temps est donc inversement proportionnel au carré du rayon de la particule.

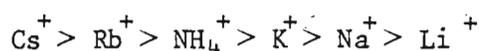
FLOCCULATION.

La floculation d'un "sol" par un électrolyte peut être examinée facilement dans des tubes à essai où on introduit une quantité déterminée de "sol" et auquel on ajoute une quantité croissante d'une solution de sel.

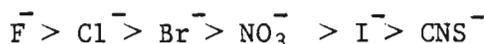
SCHULZE et HARDY ont déterminé que la floculation est fonction de la valence de l'ion dont la charge est opposée à celle du sol. Plus la valence est élevée, plus grand est le pouvoir floculant. La règle de SCHULZE et HARDY s'exprime de la manière suivante :

La coagulation des "sols" est provoquée par les ions de charge de signe opposé à ceux des particules de "sols". Le pouvoir flocculant d'ions divalents est de 20 à 80 fois celui d'un ion monovalent, tandis que celui d'un ion trivalent est plusieurs fois supérieur à celui d'un ion bivalent. (Règle de SCHULZE et HARDY présentée par JIRGENSONS et STRAUMANIS⁽¹⁾).

Pour les "sols" négatifs on a déterminé la séquence suivante :



Pour les "sols" positifs :



Ce sont les séries lyotropiques ou de Hofmeister.

L'estimation quantitative des différents électrolytes peut être faite à l'aide d'une solution d'électrolyte et une série de tubes contenant une quantité donnée de suspension. On obtient une valeur de flocculation qui correspond à la concentration minimum qui provoque la flocculation.

Les valeurs suivantes sont obtenues :

25-150 m mole/dm³ pour ions monovalents

0,5-2 m mole/dm³ pour ions divalents

0,01-0,1 m mole/dm³ pour ions trivalents

dans la suite du texte, on comparera la valeur de flocculation à celle du chlorure de sodium exprimée en m³/dm³. Ces quelques valeurs montrent que l'influence d'un ion calcium est 50 à 100 fois plus forte que celle de l'ion sodium ; mais cette règle n'est pas toujours parfaitement respectée.

(1). JIRGENSONS et STRAUMANIS, 1962.

Au cours de la floculation, les particules s'associent de manière variable. Trois modes d'association sont possibles :

Face à face	FF] Fig.11-5
Bord à face	BF	
Bord à bord	BB	

Dans chaque cas des combinaisons des doubles couches, l'énergie de Van der Waals sera différente. Il est important de distinguer entre floculation et agrégation. Les conséquences physiques ne sont pas les mêmes.

PEPTISATION.

L'addition à une suspension de certaines substances facilite la dispersion. L'addition d'un de ces produits, qui est généralement un électrolyte, provoque une augmentation importante de la valeur de floculation par le chlorure de sodium. Si on augmente la quantité de dispersant, on passe par un maximum suivi d'une décroissance brutale. La figure 11-6 appelle quelques observations.

La courbe 1 est obtenue avec un agent de peptisation sodique (*hexamétaphosphate de Na*⁽¹⁾ Fig.11-4a) et l'agent de mesure de la valeur de floculation est le chlorure de sodium.

Si on remplace l'agent de dispersion précédent par un autre sel on peut obtenir la courbe 2 où les valeurs de floculation s'ajoutent, ou la courbe 3 où le second électrolyte rend le "sol" plus susceptible à la floculation, on parlera de *synergie*.

Parmi les agents de peptisation, les alcalis (soude ou ammoniac) ont un effet dispersant, probablement par changement des charges positives en charges négatives.

Mais, l'effet le plus prononcé est celui de l'hexamétaphosphate de sodium qui se fixe sur les bords des particules (cf. Fig.11-4a). Des substances organiques comme les *tannins*⁽²⁾ ont également un effet dispersant remarquable (Fig.11-4b).

(1). Présent dans de nombreux dispersants du commerce. (2). Les tannins sont des produits à structure complexe où interviennent des polyphénols.

3. L'ETAT COLLOÏDAL ET LES PROPRIETES DES SOLS.

Les propriétés colloïdales, qui ont été précisées, concernent avant tout la fraction argile du sol qui est seule susceptible, par la petite taille des particules, de former un "sol".

Mais leur connaissance est de nature à mieux faire comprendre un certain nombre de propriétés du sol.

Le sol est un *agglomérat* de particules de dimensions très variables qui sont maintenues ensemble par l'argile floculée. Pour l'étude des diverses fractions du sol il est donc essentiel de savoir défaire et comment défaire cette association étroite de particules : la séparation des particules passe par l'élimination des électrolytes coagulants, l'introduction d'agents peptisants pour la formation de "sols" stables.

La *structure des sols* est liée à : la nature des ions flocculants et le type d'association des particules⁽¹⁾. La règle de SCHULZE-HARDY montre que les stabilités les meilleures sont obtenues avec des ions trivalents. Or dans certains sols tropicaux débarrassés par les pluies abondantes des ions mono et bivalents, les structures fines des oxisols et de certains ultisols ou sols ferrallitiques sont d'une solidité remarquable grâce, certainement, à l'abondance des ions Al^{3+} et Fe^{3+} adsorbés sur les particules. Dans les pays tempérés et dans certaines parties de la zone intertropicale, les ions calcium et magnésium sont abondants. Ils provoquent la formation de structures stables bien développées dans les vertisols, mollisols, rendzines etc.

Les sels de sodium sont les plus mauvais coagulants. Ils constituent des "sols" plus dispersés que tous les précédents ; lorsque leur quantité dans le sol vient à augmenter, on assiste à la défloculation des argiles, et la structure tend à être massive (solonetz...).

(1). La matière organique intervient ici également ; mais elle n'est pas l'objet de ce cours.

La structure est certainement influencée par les édifices que les minéraux argileux peuvent constituer entre eux. Il est nécessaire d'attendre que le développement de l'examen des sols au microscope électronique à balayage nous permette d'en savoir plus dans ce domaine.

L'importance des propriétés colloïdales sur la *migration des particules* est considérable⁽¹⁾. L'entraînement mécanique de très fines particules est toujours possible et il suffit de regarder une carte mondiale⁽²⁾ des sols pour s'en persuader. Toutefois, comme il a été indiqué plus haut, les ions Fe^{3+} et Al^{3+} sont des agents flocculants très efficaces. Mais leur enlèvement facilite la migration des argiles dans les ultisols et alfisols.

La protection des argiles 2/1, en zone tempérée par les ions Ca^{2+} et Mg^{2+} est certainement de nature à empêcher la défloculation et la migration des "sols". La disparition de ceux-ci peut contribuer à faciliter le lessivage. L'introduction dans le sol de produits polyphénoliques est également de nature à favoriser la peptisation des argiles et en accélérer le lessivage.

(1). DUCHAUFOR et al, 1977 ; (2). Carte mondiale des sols, FAO-UNESCO

4. CONCLUSIONS.

La notion de "colloïdal" s'est perfectionnée au cours des années. Les propriétés liées à cet état sont essentiellement dues à la petitesse des particules qui sont au demeurant cristallisées mais de formes différentes.

Comme pour la connaissance de la charge et la capacité d'échange, celle de l'état colloïdal est de nature à mieux faire comprendre le comportement de certains sols et d'expliquer certains processus comme le lessivage.

Moyen d'observation	Oeil loupe	Microscope optique	Microscope électronique	Diffractomètre de rayon X
Dimension en m	10^{-1} 10^{-2} 10^{-3}	10^{-4} 10^{-5} 10^{-6}	10^{-7} 10^{-8} 10^{-9}	10^{-10} 10^{-11} 10^{-12}
Unités usuelles	dm cm mm	μm	nm	\AA pm
	suspension		"sol"	solution

Tableau 11-A : Dimension des particules et moyens d'observation d'un "sol"

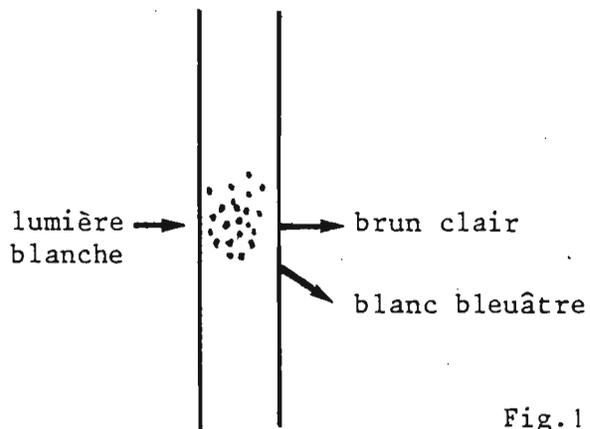


Fig.11-1 : L'effet Tyndall

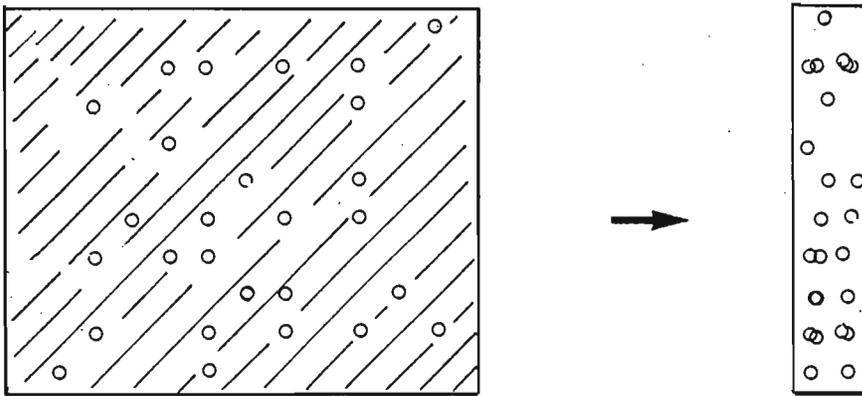


Fig.11-2a : Image d'une suspension stable, le fond est obscur.

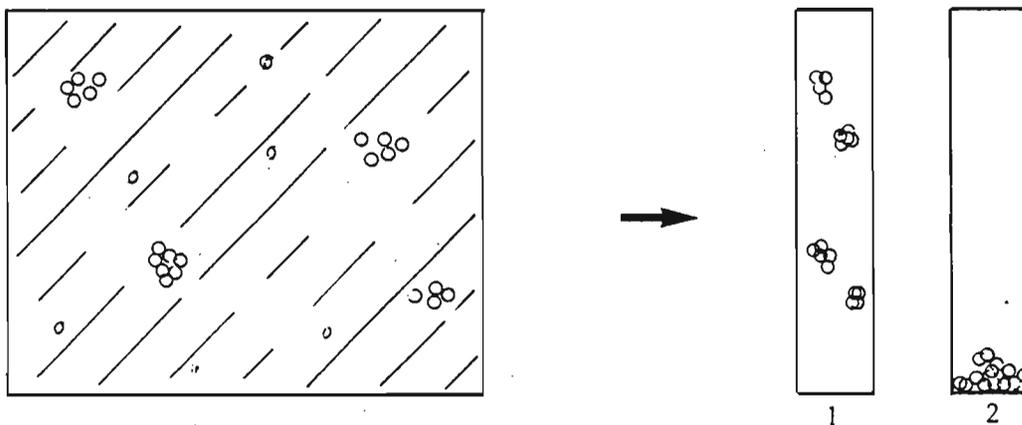


Fig.11-2b : Image d'une suspension floculée, le fond est obscur

1. Début de floculation
2. Fin de floculation

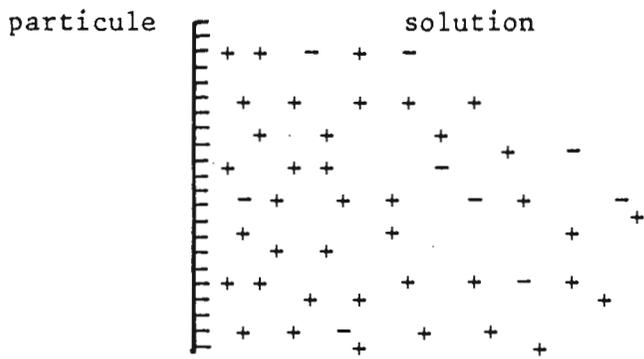


Fig.11-3 : Double couche diffuse ou D C D d'après le schéma Gouy-Chapman.

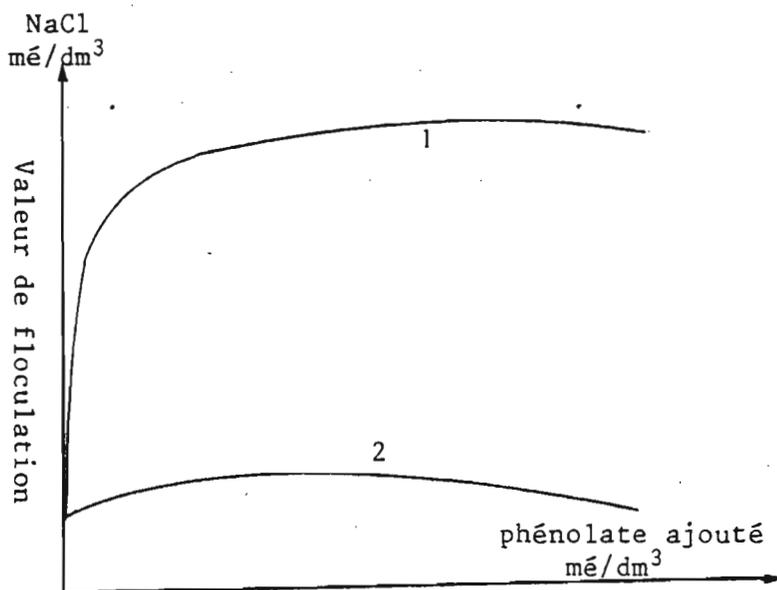


Fig.11-4b : Peptisation par divers produits organiques
 1. tannate de sodium
 2. pyrogallate de sodium

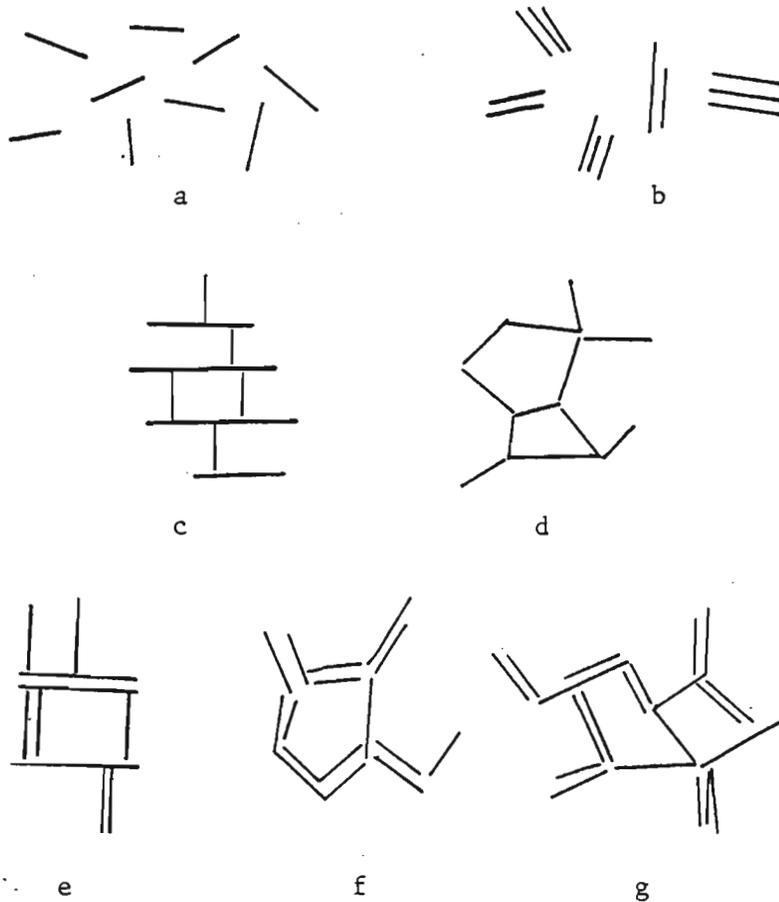


Fig.11-5 : Types d'association des particules dans les suspensions d'argile

	<u>Modes</u>
a - dispersé et défloculé	
b - agrégé et défloculé	F-F
c - flocculé et dispersé	B-F
d - flocculé et dispersé	B-B
e - flocculé et agrégé	B-F
f - flocculé et agrégé	B-B
g - flocculé et agrégé	B-F

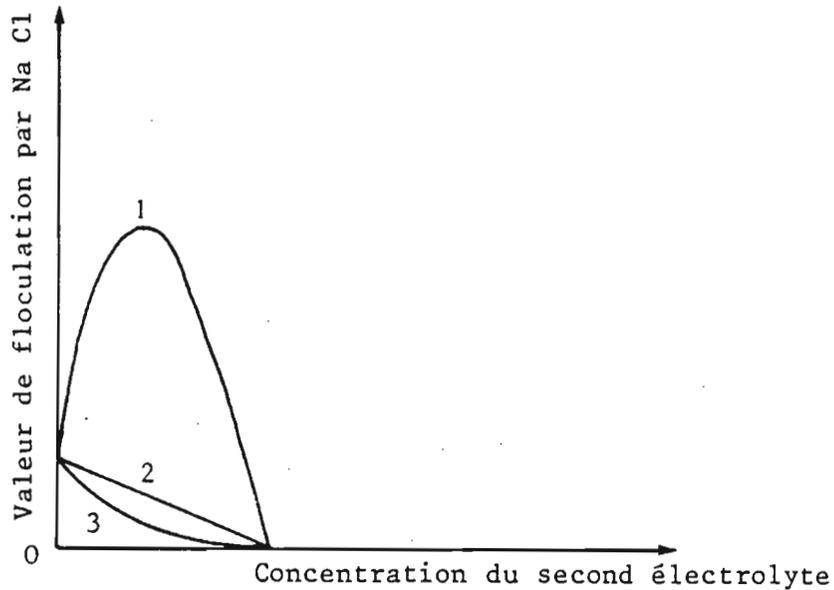


Fig.11-6 : Effet d'un mélange d'électrolyte sur la stabilité d'une suspension.

1. L'addition d'un agent peptisant provoque une augmentation de la valeur de floculation puis une diminution (cas de l'hexamétaphosphate de sodium). En ordonnée Na Cl en mé/dm³
2. L'addition d'un électrolyte analogue à Na Cl provoque une floculation (effet additif KCl par exemple).
3. L'addition d'un électrolyte rend le "sol" plus floculable : synergie

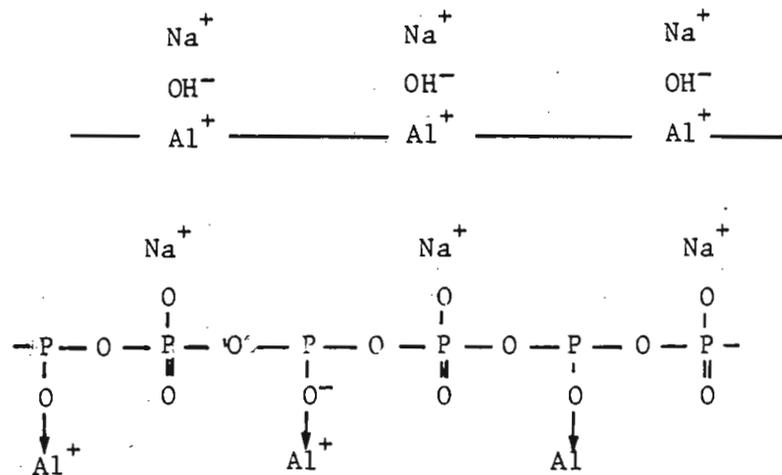


Fig.11-4a : Fixation de la soude ou de l'hexamétaphosphate de sodium sur une argile au cours de la peptisation.

CHAPITRE 12

'LES CHARGES DU SOL
LA CAPACITE D'ECHANGE

1. INTRODUCTION.
2. ORIGINE DES CHARGES.
3. CARACTERISATION DES CHARGES.
4. EVALUATION DE LA CEC.
5. FACTEURS DE VARIATION DE LA CEC.
6. CEC, CHARGES ET CONSEQUENCES AGRONOMIQUES
ET SPECIALEMENT DANS LE CAS DES SOLS
TROPICAUX.
7. CONCLUSIONS.

"The exchange capacity is a rather outstanding property of the clay".

1. INTRODUCTION.

Les éléments tels que Si, O (et OH), Al, Fe, Ti, Mn... participent, dans les sols, à des édifices structuraux bien définis tels que les minéraux argileux, les oxydes et hydroxydes, les sels, ou encore à des produits mal cristallisés, voire amorphes. Les liaisons de coordinence ou de covalence dative entre les différents éléments sont stables et difficiles à rompre. En principe donc, il ne devrait pas y avoir de charges.

Toutefois l'équilibre est rarement parfaitement réalisé, et on observe toujours des ions supplémentaires qui servent à neutraliser des charges positives ou négatives. Dans le cas de charges négatives ces ions sont des alcalins, alcalino-terreux ou aluminium, retenus au reste du sol par des liaisons ioniques beaucoup moins solides que les précédentes. Ces ions peuvent être déplacés facilement, échangés contre d'autres d'où leur nom d'*ions échangeables*. La somme de ces ions peut être évaluée et l'on peut ainsi estimer les charges du sol qui constituent la *capacité d'échange cationique* du sol ou CEC.

Lorsqu'il s'agit de charges positives, elles sont neutralisées par des anions ; on parlera de *capacité d'échange anionique* ou CEA.

On a vu, dans le chapitre 6, que la capacité d'échange était une caractéristique des sols et que sa mesure pouvait contribuer à leur identification. Quelques techniques de mesure ont été décrites.

On examinera dans ce chapitre, divers problèmes liés à la capacité d'échange, à son origine et aux cations compensateurs.

2. ORIGINE DES CHARGES.

Elle est à rechercher dans les divers constituants et fractions granulométriques du sol : minéraux argileux, oxydes et hydroxydes, sels, matières organiques, mais également les limons et parfois les sables. L'origine des charges est diverse. Elles peuvent résulter de substitutions dans les réseaux des minéraux argileux, de ruptures des cristaux, de variations du pH à la surface de certains constituants.

SUBSTITUTION DANS LES RESEAUX.

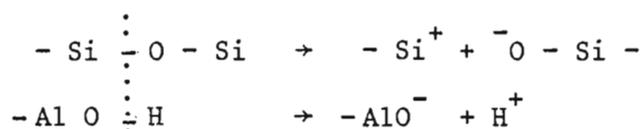
Il existe de nombreux minéraux argileux, présentant des substitutions, c'est-à-dire qu'un ion prend la place d'un autre de volume à peu près identique, mais de valence différente. Parmi les plus courantes, citons Si^{4+} substitué par Al^{3+} dans les couches tétraédriques, Al^{3+} par Mg^{2+} dans les couches octaédriques. Ces substitutions d'un cation par un autre de valence plus faible, provoquent l'apparition de *charges négatives*. Celles-ci doivent être équilibrées par des cations apportant des charges positives équivalentes. En raison de la nature du réseau des minéraux argileux, cette charge est *permanente* et *constante*. Elle est indépendante des conditions du milieu et en particulier du pH. Ceci est le cas de beaucoup de sols de la zone tempérée, ou bien de certains sols de la zone intertropicale (comme les vertisols) où dominent les smectites où les substitutions sont fréquentes. La CEC correspondante est généralement supérieure à 80 mé/100 g.

AUTRES ORIGINES.

1. La charge peut résulter de *ruptures*⁽¹⁾ du réseau sur les bords d'un cristallite. C'est le cas de minéraux argileux comme la kaolinite

(1). en anglais : "broken bonds".

où il n'y a pas de substitutions dans le réseau. La capacité d'échange produite de cette manière est faible. Elle augmente légèrement lorsqu'on soumet le minéral au broyage, c'est-à-dire augmente les ruptures.

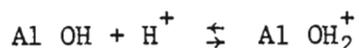


2. *Les charges variables.* Beaucoup plus importante est la CEC produite à la surface de produits dépourvus de charge permanente (ou à faible charge), par les variations des ions H^+ et OH^- . Les constituants qui se comportent ainsi ont une CEC très sensible aux variations du pH. C'est le cas des oxydes et hydroxydes. On peut prendre comme exemple le cas de l'hématite donné par PARKS et al⁽¹⁾ illustré par la figure 12-1. L'interface est neutre et hydratée. Dans le cas de pH acide, le produit est chargé positivement ; dans le cas de pH alcalin, il est chargé négativement (Fig.12-1- a, b et c).

Les allophanes sont également une source de charges dépendantes du pH⁽²⁾. Les groupes Si OH s'ionisent⁽³⁾ en fournissant des ions H^+



tandis que des charges positives peuvent apparaître par fixation d'ions H^+ sur la partie alumineuse du produit⁽³⁾



Beaucoup de sols renfermant de petites quantités de matières amorphes, qualifiées de "allophane-like" par les auteurs de langue anglaise, sont susceptibles d'avoir une CEC dépendante du pH. Une telle observation a été faite en Irlande⁽⁴⁾ où des sols brunifiés, lessivés ou non, des podzols ont une CEC fortement dépendante du pH, en raison de la présence de sesquioxydes et de produits de type allo-

(1). PARKS et de BRUYN, 1962 ; (2). AOMINE et JACKSON, 1959 ;
 (3). SCHOFIELD, 1949 ; (4). CURTIN et SMILLIE, 1979.

phanique. C'est le cas également de beaucoup de sols de la zone inter-tropicale⁽¹⁾ où l'abondance des sesquioxydes est source de CEC dépendante du pH.

La matière organique⁽²⁾ enfin, par l'abondance des différentes fonctions susceptibles de fournir ou d'adsorber des protons contribue largement à la charge dépendante du pH.

Tous ces constituants sont sources de charges à la fois *variables* et *dépendantes du pH*. Il va de soi que certains sols comme ceux de la zone tempérée, en général, ont surtout une charge permanente, tandis que ceux de la partie humide de la zone intertropicale, ont plutôt une charge dépendante du pH; mais il est non moins certain que, dans beaucoup de sols, il existe à la fois des charges permanentes et des charges variables⁽³⁾.

L'origine de la CEC peut être recherchée dans d'autres fractions que la fraction argile. La CEC peut être localisée dans les limons et les sables. L'existence de la CEC dans ces fractions a été démontrée par divers auteurs⁽⁴⁾. Elle est attribuée à l'existence, de minéraux argileux à forte charge permanente comme des vermiculites, glauconites, montmorillonites. Ils sont présents dans les roches-mères des sols et hérités par les sols développés dans des conditions climatiques peu pluvieuses ou même semi-arides.

Mais, il existe également des CEC qu'on peut rattacher à des minéraux en cours d'altération comme des feldspaths et des micas, ou encore des cendres volcaniques. L'observation à l'aide, de microscopie électronique⁽⁵⁾ (MEB ou SEM, MET ou TEM), de plagioclases en cours d'altération a montré la présence d'imogolite, source de charges variables.

(1). COLEMAN et THOMAS, 1967 ; (2). HELLING et al, 1964 ; (3). en anglais "permanent charge minerals" et "pH-dependant" ou "variable charge minerals" ; (4). Par exemple : JOFFE et KUNIN, 1944 ; SATYANARAYANA et al, 1971 ; KARIM et ISLAS, 1956 ; ALEXIADES et al, 1973 ; BARTICEVIĆ et al, 1976 ; (5). TAZAKI, 1979.

Le tableau 12-A résume les caractéristiques de charge des constituants des sols.

La connaissance de la nature des charges a suivi, au cours des temps, comme c'est souvent le cas, un mouvement pendulaire⁽¹⁾. Entre 1930 et 1940, parurent un certain nombre de travaux de MATTSON et al⁽²⁾ pour lesquels, les argiles des sols contenaient surtout des colloïdes du type dépendant du pH. Après la fin de la guerre, se développèrent de nombreux travaux sur la minéralogie des argiles, basés surtout sur la diffraction des rayons X. Ces travaux portèrent surtout sur les sols de la zone tempérée où abondent des argiles à charge permanente ; un des premiers soins des minéralogistes était d'ailleurs d'éliminer la partie amorphe des sols considérée comme gênante. Ces travaux montrèrent l'importance de la partie cristallisée des sols et on oublia provisoirement la partie amorphe⁽³⁾.

A l'heure actuelle, on se rend mieux compte de l'importance dans les sols des produits amorphes, des sesquioxides, de la matière organique. Ceci est évidemment de nature à remettre en valeur les résultats de MATTSON.

(1). UEHARA et GILMAN, 1980 ; THOMAS, 1977 ; (2). MATTSON, 1931, 1932 ; MATTSON et WICKLANDER, 1940 ; (3). KELLEY, 1944, procéda à un véritable éreintement des travaux de MATTSON.

3. CARACTERISATION DES CHARGES.

La caractérisation des charges d'un sol ou d'un colloïde extrait d'un sol est une opération importante. On procède de la manière suivante⁽¹⁾ :

2 g. de sol sont mis en suspension dans une solution saline (par exemple du chlorure de sodium). On amène le pH à une valeur connue comprise entre 2 et 8, par addition de quantité connue de solution de soude 0,1 N, ou d'acide chlorhydrique 0,1 N. On laisse en contact pendant trois jours et on mesure le pH.

La quantité de H^+ ou OH^- adsorbée par le sol est égale à la quantité de soude ou acide chlorhydrique ajoutée, moins la quantité d'acide ou de base nécessaire pour amener le même volume, la même concentration de chlorure de sodium, mais sans sol, au même pH. La charge nette de surface⁽²⁾, $\int H^+ - \int OH^-$ est portée sur un graphique en fonction du pH.

Les formes des courbes obtenues sont variables, quelques exemples sont fournis par les figures 12-2 à 12-5. La figure 12-2 comprend plusieurs parties distinctes. La partie A de la courbe correspond à la neutralisation des charges positives qui doit être effectuée par des anions. La partie BC correspond à la neutralisation des charges négatives, qui doit être effectuée par des cations.

Dans la partie B de la courbe, la charge augmente peu avec le pH ; elle correspond à une charge permanente faible. Dans la partie C, au contraire, on note une augmentation avec le pH. Il s'agit d'une charge variant avec le pH. C'est pourquoi les pédologues américains mesurent cette charge variable à pH 8,1 par comparaison avec la charge à pH 7,0.

(1). VAN RAIJ, PEECH, 1972 ; GALLETZ, JUO, HERBILLON, 1976 ; (2). Ou "adsorption density"

Le point I correspond au pH pour lequel la charge est nulle ; c'est le point de charge zéro ou PCZ⁽¹⁾.

Lorsqu'on fait varier la concentration du sel utilisé, de 1 N à 0,001 N, on obtient un faisceau de courbes qui passent généralement par un même point. Lorsqu'on change de sel, on obtient un faisceau de courbes différentes.

La valeur du PCZ est particulièrement importante. KENG et UEHARA⁽²⁾ indiquent que les oxisols et ultisols des îles Hawaii ont un PCZ compris entre 4 et 6, tandis que GALLEZ et al⁽³⁾ trouvent pour divers sols de Nigéria (le plus souvent, il s'agit de paleustalf) des valeurs comprises entre 3,0 et 3,9. PIERI⁽⁴⁾ trouve pour un sol faiblement ferrallitique du Sénégal 3,4 et pour un sol Dior du même pays, 2,4, pour un gibbsi-humox des Hawaii 5,3. PERROTT⁽⁵⁾ prépare des aluminosilicates amorphes de synthèse et constate que les produits les plus siliceux ont un PCZ compris entre 3 et 4, tandis que les termes les plus alumineux ont un PCZ compris entre 6 et 9. Les fig. 12-5 et 12-6 fournissent le PCZ d'un certain nombre de constituants auxquels il faut adjoindre les suivants fournis par PARKS et de BRUYN :

TiO ₂	6,7	Fe ₂ O ₃	8,5
Al ₂ O ₃	7,0	Cr ₂ O ₃	7,0
SiO ₂ < 2,0			

PCZ (point de charge zéro) est le pH auquel la charge totale nette sur la phase solide est nulle, quelle que soit l'origine des charges.

PIE ou point isoélectrique est le pH auquel la charge sur les surfaces hydroxylées (dépendant du pH) est nulle.

PTZ (point de titrage zéro) est le pH ou zone de pH résultant de la réaction du solide avec l'électrolyte indifférent de concentration variable, en l'absence de base ou d'acide ajouté.

(1). En anglais "Zero Point of Charge" ou ZPC ; (2). KENG et UEHARA, 1974 ; (3). GALLEZ, JUO, HERBILLON, 1976 ; (4). PIERI, 1977 ; (5). PERROTT, 1977.

Dans un système où il n'y a que des oxydes, PCZ, PIE et PTZ coïncident. Dans un système contenant une source indépendante du pH (comme des minéraux argileux), PCZ sera différent de PIE.

Le point de convergence sera déplacé, au-dessous ou au-dessus de PTZ d'une quantité σ égale à la charge permanente nette (cf. Fig. 12-7). (1)

(1). HENDERSHOT et LAVKULICH, 1978.

4. EVALUATION DE LA CEC.

La capacité d'échange de cations est donnée par la relation suivante :

$$CEC = S \times \sigma$$

où CEC est donnée en mé/g

S est la surface spécifique en cm²/g

σ est la densité de charge en mé/cm²

Surface spécifique. On en a vu la mesure au chapitre 6. Les techniques les plus fiables sont celles qui consistent à fixer une couche moléculaire d'azote, à la température de l'azote liquide. Les constituants du sol présentent des surfaces très variables : purement externes pour la kaolinite (le gaz ne peut pénétrer entre les feuillets) ou internes et externes pour les smectites. Si on ne peut mesurer la surface, on peut utiliser une relation entre S et l'eau retenue à 15 bars (pour certains sols tout au moins) :

$$S = 3 \cdot 10^4 \cdot (\text{teneur en eau à 15b exprimée en } \%)$$

Densité de charge.

1. Calcul de la densité de charge à partir de la CEC et de la surface spécifique.

a). Cas d'une montmorillonite où CEC = 90 mé/100 g et S = 750m²/g.
En ramenant aux unités indiquées ci-dessus :

$$= \frac{0,90}{750 \cdot 10^4} = 12,0 \cdot 10^{-8} \text{ mé/g}$$

b). Cas d'une allophane où CEC = 100 mé/100g et S = 1000 m²/g.

$$= \frac{1,0}{1000 \cdot 10^4} = 10 \cdot 10^{-8} \text{ m\AA/g.}$$

c). Cas d'une kaolinite où CEC = 10 m\AA/100 g et S = 50 m²/g.

$$= \frac{0,1}{50 \cdot 10^4} = 20 \cdot 10^{-8} \text{ m\AA/g.}$$

Ces divers exemples montrent que la densité de charge ne varie pas de manière très importante d'un constituant à l'autre.

2. Calcul de la densité de charge d'après GOUY-CHAPMAN et STERN (chapitre 13).

La charge est donnée par la relation ⁽¹⁾ :

$$(1) \sigma_0 = \left(\frac{2 n \Sigma kT}{\pi} \right)^{1/2} \sinh \frac{Ze}{2kT} \phi_0$$

ou σ_0 : densité de charge de la surface considérée

n : concentration de l'ion compensateur dans la solution en ion/cm³

Σ : constante diélectrique dynes/cm²

k : constante de Boltzmann ergs/degré

T : température absolue

Z : valence de l'ion compensateur

e : charge d'un électron

ϕ_0 : potentiel de surface

Cette équation montre que la charge est fonction de :

- la différence de potentiel à travers la double couche ϕ_0
- la concentration de l'électrolyte n
- la valence de l'ion compensateur z
- la constante diélectrique du milieu Σ

En tenant compte de la loi de Nernst où

$$(2) \phi_0 = \frac{kT}{e} \ln \frac{a_{H^+}}{a_{H_3O^+}} = \frac{2,303}{e} kT (\text{pH}_0 - \text{pH})$$

On arrive à l'équation (3) modifiée de (1).

(1) UEHARA et GILMAN, 1980.

$$(3) \quad \sigma_0 = \frac{(2 n \Sigma kT)^{1/2}}{\pi} \sinh 1,152Z(pH_0 - pH)$$

où pH_0 est le pH pour lequel le potentiel de surface est nul. Il y a donc un pH pour lequel la charge de surface peut être nulle. Cette valeur est particulièrement importante. C'est le *Point de charge Zéro* ou PCZ. Après simplification, on a :

$$\sigma_0 = 1,67 \cdot 10^{-6} \cdot n^{1/2} (pH_0 - pH)$$

Influence des paramètres précédents sur la charge d'un sol.

A. Cas d'un sol à charge variable caractérisé par l'abondance des hydroxydes et oxydes.

pH_0 - C'est la valeur du pH prise par le sol où des quantités égales d'ions H^+ et OH^- ont été adsorbées sur les surfaces hydroxylées de telle sorte que la charge nette soit nulle. Si le pH du système est inférieur à pH_0 (est plus acide que pH_0), la surface a une *charge positive*. La surface a une *charge négative* si pH est plus grand que pH_0 .

Les oxydes de fer et d'aluminium ont des pH_0 généralement compris entre 7 et 9, suivant leur composition et leur degré de cristallinité, si bien que les sols dont la fraction colloïdale est fortement dominée par ces oxydes (oxydisols, acrorthox) présentent une CEA.

La silice et la matière organique ont au contraire un pH_0 assez bas et, par conséquent, augmentent la CEC des sols à charge variable. Des sols à texture grossière, avec moins de 5% d'oxydes de fer ont des pH_0 de l'ordre de 6,0, car les oxydes de fer couvrent les particules de silice.

Les horizons de surface des sols à charge variable ont des pH_0 plus faibles que ceux des horizons sous-jacents en raison des teneurs plus élevées en matière organique⁽¹⁾.

(1). Une destruction de la matière organique se traduit par un déplacement de pH_0 vers la droite (valeurs plus élevées) HENDERSHOT et LAVKULICH, 1979.

On peut donc augmenter la CEC, d'où la possibilité de rétention de cations, d'un sol en abaissant pH_0 . Ceci peut être obtenu en ajoutant des anions (phosphates ou silicates) à un sol ferrallitique.

pH du sol - Si on élève le pH du sol par chaulage, on augmente la charge nette de surface. Par conséquent, le chaulage augmente la CEC. Mais on ne peut guère dépasser 6,5. Il est plus facile, lorsqu'on cherche à agrandir $pH_0 - pH$, de réduire pH_0 que d'augmenter pH.

Concentration en électrolyte n - La charge est proportionnelle à la racine carrée de la concentration en électrolyte. La charge nette est une fonction linéaire de \sqrt{n} . Par conséquent, ajouter des cations à un sol à charge variable augmente CEA et CEC.

Valence de l'ion compensateur - Quand le pH est d'une unité plus forte que pH_0 , la charge négative est trois fois plus forte, si un cation bivalent remplace un cation monovalent.

Constante diélectrique du milieu - Dans les solutions du sol, la constante diélectrique est voisine de celle du sol.

Température absolue - Les variations de température dans la zone intertropicale sont faibles pendant l'année. La CEC ne devrait donc pas varier.

Influence des paramètres sur la mesure de la CEC - Lorsqu'on mesure la CEC d'un sol, les paramètres de l'équation (3) ne devraient pas être perdus de vue. En effet, lorsqu'on se sert, par exemple, d'acétate d'ammonium,

- pH_0 est affecté par l'acétate qui réagit avec les oxydes de fer et a tendance à diminuer.

- pH n'est pas celui du sol mais 7,0 fixé par la méthode.

- La concentration de l'ion compensateur varie de 1 N à 0, au cours du lavage.

- L'ion NH_4^+ a pour valence 1, alors que la plupart des ions du complexe (Ca et Mg) ont pour valence 2.

- La constante diélectrique de l'alcool utilisée pour le lavage est très différente de celle de l'eau (80 pour l'eau, 25 pour l'alcool).

Par conséquent, la méthode à l'acétate d'ammonium, très largement utilisée, a pour effet de modifier les paramètres essentiels de l'équation (3). Elle n'est sans doute pas la plus recommandable.

B. Cas d'un sol contenant des mélanges de colloïdes à charges permanentes et à charges variables.

La charge totale σ_T d'un tel sol est telle que :

$$(4) \quad \sigma_T = \sigma_p + \sigma_v$$

σ_p = charges permanentes

σ_v = charges variables.

En portant la valeur de σ_v dans l'équation (4), on obtient :

$$(5) \quad \sigma_T = \sigma_p + \left(\frac{2 n \Sigma k T}{\pi}\right)^{1/2} \sinh 1,152 (\text{pHo}-\text{pH})$$

La figure 12-6 permet de voir comment se situe le point de charge nette zéro ou PCNZ ou pH où la charge totale σ_T est nulle.

Si on remplace pH par PCNZ dans l'équation (5), on a :

$$(6) \quad 0 = \sigma_p + \left(\frac{2 n \Sigma k T}{\pi}\right)^{1/2} \sinh 1,152 (\text{pHo}-\text{PCNZ}).$$

Lorsque $Z = 1$

$$\sinh 1,152 (\text{pHo}-\text{PCNZ}) = 1,15 (\text{pHo}-\text{PCNZ})$$

Si bien que l'équation (6) peut s'écrire :

$$\text{PCNZ} = \text{pHo} + \sigma_p / 1,15 \left(\frac{2 n \Sigma k T}{\pi}\right)^{1/2}$$

$$\text{PCNZ} = \text{pHo} + \sigma_p / (1,67 \times 10^{-6} \sqrt{n}) \text{ à } 25^\circ\text{C}.$$

Ce cas est explicité par la figure 12-7 où σ_p est négatif.

Pour que la charge totale soit nulle il faut qu'apparaisse une charge positive égale en valeur absolue à la charge permanente négative et formée sur les surfaces à charge variable. Ceci est obtenu en abaissant le pH de la suspension.

PCNZ dépend de la concentration en électrolyte ; si cette concentration augmente, la différence entre PCNZ et pHo diminue.

Le pH pour lequel la charge variable est nulle est obtenu par titrage potentiométrique. A ce pH (pHo), il y a autant de cations que d'anions adsorbés sur les surfaces à charge variable. La quantité totale d'anions et de cations adsorbés à pHo est alors mesurée et il s'en suit qu'un excès de cations sur les anions adsorbés à ce pH indique une charge permanente négative, tandis qu'un excès d'anions adsorbés (sur les cations) indique une charge permanente positive.

5. FACTEURS DE VARIATION DE LA CEC.

A. CEC et constituants des sols.

Les sols ne sont jamais formés par une seule catégorie de constituants. Mais, il existe des sols où domine une de ces catégories comme la matière organique, les substances amorphes (allophanes), les smectites, les oxydes et hydroxydes, les sels.

On examine ici l'influence d'un certain nombre de caractéristiques des constituants sur la capacité d'échange.

La taille des particules. Le broyage poussé augmente la CEC. Ceci peut être attribué à l'effet de bordure qui développe une CEC plus grande pour la kaolinite ou l'illite. Mais, la CEC des minéraux 2/1 comme les smectites ou les vermiculites est peu affectée, car elle est due avant tout aux substitutions.

Le blocage des sites d'échange. Ce blocage est fréquent pour les smectites et les vermiculites, où l'espace interfoliaire peut être envahi par des ions hydroxylés de fer ou d'aluminium ce qui rend cet espace inaccessible aux ions qui servent à la mesure.

L'enlèvement de ces ions hydroxylés par de la soude, un fluorure, du citrate d'ammonium permet de retrouver la CEC. On peut également, au laboratoire, abaisser la CEC, par la saturation des espaces interfoliaires.

Des molécules organiques sont susceptibles également de s'introduire entre les feuillets pour réduire la CEC.

La déshydratation des sols influence également la CEC. Des mesures effectuées aux Hawaii⁽¹⁾ ont montré que, pour beaucoup de sols, le séjour à l'étuve pendant une semaine, ou le séjour en plein soleil se traduit par une diminution notable de la CEC (Cf. Tableau 12-B).

(1). KANEHIRO et SHERMAN, 1956.

La *réhydratation* d'un sol desséché ainsi ne permet pas de retrouver, par réhumectation, la totalité de la CEC. Ceci est particulièrement vrai pour les andosols⁽¹⁾ où le taux de non réhumectation permet d'orienter l'identification de ces sols.

Le *défrichement* des sols qui se traduit par une insolation brutale s'accompagne également d'une diminution de la CEC. Les sols situés dans une région à alternance climatique accentuée perdent une partie de la CEC à la saison sèche, mais peuvent la retrouver à la période pluvieuse suivante.

B. La CEC et l'activité de l'argile.

Les pédologues américains ont introduit une notion importante : l'activité de l'argile qui est liée à la nature de la charge et à la surface spécifique. Ils distinguent trois catégories d'argile à activité forte, moyenne ou faible. Les données sont rassemblées dans le tableau 12-C.

Il est communément admis que, avec le temps et l'évolution pédologique, on verra successivement : 1) - blocage des charges indépendantes du pH par des oxydes amorphes (Al par exemple) ; 2)- dissolution (ou plutôt destruction) des minéraux argileux et 3) augmentation des surfaces à charges variables (dépendant du pH) par hydroxydes et oxydes amorphes ou cristallisés.

C. La CEC et la classification des sols.

Dans un certain nombre de systèmes de classification, un rôle important est attribué à la capacité d'échange comme critère de distinction souvent à un très haut niveau.

(1). COLMET-DAAGE et al, 1967-1969.

La Soil Taxonomy⁽¹⁾ a introduit la CEC au niveau le plus élevé pour séparer les ordres. Les Inceptisols et Alfisols qui rassemblent des sols encore peu évolués doivent avoir, entre autres caractéristiques, une CEC, déterminée à l'acétate d'ammonium, rapportée à 100 g d'argile, *supérieure à 16 mé/100 g*. Par contre, les Oxisols doivent avoir une CEC (rapportée à l'argile) *inférieure à 16 mé/100 g*.

Dans la CPCS, la capacité d'échange n'intervient qu'au niveau des sous-classes dans les sols ferrallitiques et dans les sols à sesquioxydes.

UEHARA et GILLMAN⁽²⁾ présentent un schéma où les sols sont distribués en fonction de la nature des charges des constituants (Fig.12-8). La figure 12-8a montre la répartition des sols en tenant compte de la nature des charges des constituants. Inceptisols et alfisols ont une position incertaine ; entisols et aridisols ne peuvent être placés.

Une tentative analogue a été faite avec le système CPCS (Fig.12-8b). Les sols minéraux bruts, sols halomorphes et hydromorphes ne peuvent être situés.

(1). SOIL TAXONOMY, 1975 ; (2). UEHARA et GILLMAN, 1980.

6. CEC, CHARGES ET CONSEQUENCES AGRONOMIQUES ET SPECIALEMENT DANS LE CAS DES SOLS TROPICAUX⁽¹⁾.

Les sols tropicaux dont il est question ici sont ceux qui sont riches en matériaux à charge variable : sesquioxides, matériaux amorphes, associés à de la kaolinite etc. La charge est définie par l'équation (3) qui précise, entre autres, qu'elle est fonction de la différence $pH_o - pH$.

1. CEC des sols riches en matériaux à charge variable.

Si le sol est pauvre en colloïdes et riche en sables dépourvus de surface spécifique, on ne peut modifier cet état de choses qu'en apportant de la matière organique ou de l'argile.

Si le sol contient des colloïdes à CEC faible, ceci provient du fait que le pH est proche de PCZ. Si la différence PCZ-pH tend vers 0, CEC tend vers 0, car c'est l'évolution normale des sols. On peut remédier à cet état de choses en augmentant le pH.

2. Acidité et chaulage.

L'addition de calcium permet d'élever le pH donc d'augmenter l'intervalle PCZ-pH.

En pratique, il est vain d'élever le pH jusqu'à 7,0 ; la consommation en chaux serait beaucoup trop forte. Il suffit d'arriver à 5,5. Il faut veiller à maintenir le pH au-dessus du PCZ. L'addition de calcium en surface sert à créer des charges négatives. Très peu de calcium se déplace vers le sous-sol qui reste très acide.

3. Fixations d'anions : phosphates, silicates, humates.

Il est possible d'accroître la CEC en abaissant le PCZ par fixation d'anions.

De nombreux auteurs ont montré que c'était possible et que pour chaque millimole de phosphate adsorbé, la CEC était accrue de 0,8 mé/100 g. L'effet des phosphates est d'augmenter la charge négative et de diminuer l'aluminium échangeable.

(1). UEHARA et KENG, 1975 ; PIERI, 1975, 1977.

Cet effet est particulièrement accusé, lorsque le sol a un PCZ supérieur à 4, c'est-à-dire riche en sesquioxydes. On peut, dans le cas des sols sableux, à bas PCZ (2 à 3), faire remonter le PCZ en ajoutant des oxydes de fer. PIERI⁽¹⁾ a obtenu un accroissement de 20% de la CEC en ajoutant 2,5% de goethite à un sol Dior.

Un effet analogue à celui des phosphates peut être obtenu par le silicate de calcium, à la fois par Ca^{2+} (augmentation de pH), par SiO_3^{2-} (diminution de PCZ) ; mais ce n'est pas un produit courant, ni bon marché.

La matière organique humifiée provoque également l'augmentation de la CEC. L'effet est double : par augmentation de la surface spécifique et par déplacement de PCZ vers les valeurs acides⁽²⁾.

4. *Lixiviation des cations.* Lorsque le PCZ et le pH sont proches, la lixiviation des cations est forte. On peut proposer soit de fractionner l'apport de cations (potassium par exemple), soit l'application d'anions (silicate ou phosphate ou même sulfate). Les nitrates ou chlorures ont peu d'effet. La lixiviation importante est due à la non fixation des anions Cl^- ou NO_3^- .

5. *Augmentation du taux de matière organique.*

Une quantité importante de matière organique déplace PCZ vers la gauche, elle se comporte comme un anion. Il y a donc toujours intérêt à augmenter la matière organique ou du moins la maintenir le mieux possible.

6. *L'eau utile des sols.* Avec des sols à minéraux à charge permanente, on observe une eau utile (différence entre eau à capacité au champ et eau à 15b) élevée. Avec les sols à charge variable (kaolinite + hydroxydes) l'eau utile est généralement réduite et le sol se comporte un peu comme un sable, car la différence est faible. On peut remédier à ceci par élévation de la charge (abaissement du PCZ).

(1). PIERI, 1975 ; (2). GREENLAND, 1965..

7. *La structure du sol.*

La structure des sols à charge faible est généralement bonne. La dispersion de l'argile peut toutefois apparaître lorsque la charge tend vers 0 (ou PCZ = pH).

7. CONCLUSIONS.

La capacité d'échange est certainement, comme l'a écrit VAN OLPHEN, une des caractéristiques essentielles, non seulement de l'argile mais du sol tout entier.

La connaissance de cette capacité d'échange a fait ces dernières années des progrès considérables grâce aux travaux de diverses équipes de chercheurs au premier rang desquels il faut placer UEHARA et GILLMAN qui en ont proposé un mode d'évaluation.

La CEC est fonction d'un nombre important de paramètres qui interviennent dans les méthodes de mesure et ont des répercussions sur les propriétés agronomiques des sols. L'ouverture de l'intervalle $pH_0 - pH$ est indispensable pour conserver aux sols leur valeur.

L'appréciation de la différence qui existe entre les sols (en grand nombre) des régions tempérées, où les constituants ont une CEC *indépendante* du pH, et ceux de la zone intertropicale, où les constituants ont (également en grand nombre) une CEC *dépendante* du pH, est certainement une des acquisitions les plus importantes de la pédologie de la dernière décade.

<i>Minéraux à charge variable.</i>	mé/100g
Oxydes et hydroxydes de Fer, aluminium, titane, manganèse et silice	
Minéraux argileux :	
Kaolinites, halloysites	K 5-10
Serpentinites	H 15-45
Pseudo-chlorites alumineuses	
Matériaux mal ou non cristallisés :	
Oxydes et hydroxydes de fer, d'aluminium allophanes, imogolite	50 à 250
<i>Minéraux à charge permanente.</i>	
Smectites	80-120
Vermiculites	100-130
Illites	40-60
Glauconites	
Hydromicas	
Chlorites	

Tableau 12-A : Constituants à charge variable et à charge permanente.

Table 1.—Effect of oven-drying and sun-drying upon cation exchange capacity in wet area soils of Island of Hawaii.

Location and group	Annual rainfall 1954	Depth	H ₂ O	Cation exchange capacity			Loss due to oven-drying	Loss due to sun-drying
				Freshly dug soil	Oven-dried soil (7 days)	Sun-dried soil (100 days)		
	(inches)	(inches)	%	me./100 g.			%	%
Hakalau (Humic Latosol)	159	0-12	72.7	53.0	47.9	40.8	9.6	23.6
		12-40	143.6	65.4	37.6	32.9	42.5	49.7
		40-60	195.9	69.4	54.5	28.3	50.3	59.2
Hilo (Hydrol Humic Latosol)	164	0-8	53.9	59.5	47.8	42.6	19.7	28.4
		8-40*	171.0	90.9	54.3	35.2	62.3	61.3
		29-32 (dark layer)	103.0	40.0	27.3	25.7	31.8	35.8
Honokaa (Hydrol Humic Latosol)	105	0-8	165.0	83.2	47.8	45.6	42.5	45.2
		8-18	172.2	85.1	47.4	43.2	44.3	49.2
		18-28	211.8	94.0	46.7	46.4	50.3	50.6
		28-36	220.9	101.2	50.7	49.3	49.9	51.3
Akaka Falls (Hydrol Humic Latosol)	219	0-12	130.1	82.2	48.0	36.8	41.6	55.2
		12-24	274.5	81.2	48.1	36.2	40.8	55.4
		24-52	305.7	109.9	45.4	37.1	58.7	66.2
		32-38 (dark layer)	217.0	126.7	42.9	32.1	66.1	74.7
		38-56	307.3	125.8	44.5	37.6	64.6	70.1
Waimea (Latosolic Brown Forest)	81	0-4	61.1	74.3	54.5	47.2	26.6	36.5
		4-22	70.5	71.3	61.6	55.8	13.6	21.7
		22-30	154.7	110.8	68.2	45.7	38.4	58.8
		30-48	180.4	118.6	67.1	43.9	43.4	63.0

*Not including 28 to 32 inch layer.

Table 2.—Effect of oven-drying and sun-drying upon cation exchange capacity in moderately wet area soils of Islands of Maui and Oahu.

Location and group	Annual rainfall 1954	Depth	H ₂ O	Cation exchange capacity			Loss due to oven-drying	Loss due to sun-drying
				Freshly dug soil	Oven-dried soil (7 days)	Sun-dried soil (100 days)		
	(inches)	(inches)	%	me./100 g.			%	%
Haleakala road (Latosolic Brown Forest)	54	0-6	23.8	70.2	57.9	49.2	17.5	29.9
		6-8½	14.5	41.7	32.8	30.4	21.3	27.1
		8½-13	20.6	40.3	34.6	31.5	14.1	21.8
		13-14	41.8	60.8	50.1	47.0	17.6	22.7
		14-23	63.1	96.1	75.0	56.7	22.0	41.0
		23-31	76.7	104.2	64.1	55.0	38.5	47.2
Olinda (Latosolic Brown Forest)	89	51+	15.7	39.6	34.4	16.7	13.1	57.8
		0-7	8.7	39.7	28.9	30.4	27.2	23.4
		7-16	40.8	98.9	64.0	67.7	35.3	31.5
		16-28	49.3	99.5	78.2	72.9	21.4	26.7
		28-40	13.4	68.6	62.9	57.9	8.3	15.6
40+	30.5	75.8	57.1	62.4	11.5	17.7		
Helemano A (Humic Latosol)	81	0-8*	39.9	24.1	16.0	13.5	33.6	44.0
		14-20*	32.0	13.2	11.0	10.5	16.7	20.5
Helemano B		0-8	32.8	33.4	23.2	19.9	30.5	40.4
		14-20	35.5	23.6	29.5	21.3	13.1	9.7

*Cultivated area.

Tableau 12-B : Effet de la dessiccation à l'étuve et au soleil de sols des Hawaii - KANEHIRO et SHERMAN, 1956.

Nature des charges Surface spécifique	Dépendantes du pH A	Mélange de A et B	Permanententes B
en m ² /g > 200	Matériaux amorphes (allophanes)	<u>Argiles à forte activité</u> Chlorites Illites	Smectites Vermiculites Chlorites Min. fibreux
100 à 200	Oxydes à surface élevée (Fe, Al) Chlorite Al.	<u>Argiles à activité moyenne</u> Kaolinites Micas Chlorite Al.	
> 100	Kaolinite Oxydes, Hydroxydes Chlorite Al.	<u>Argiles à faible activité</u>	

Tableau 12-C : Activité des argiles en fonction de la nature des charges et de la surface spécifique.

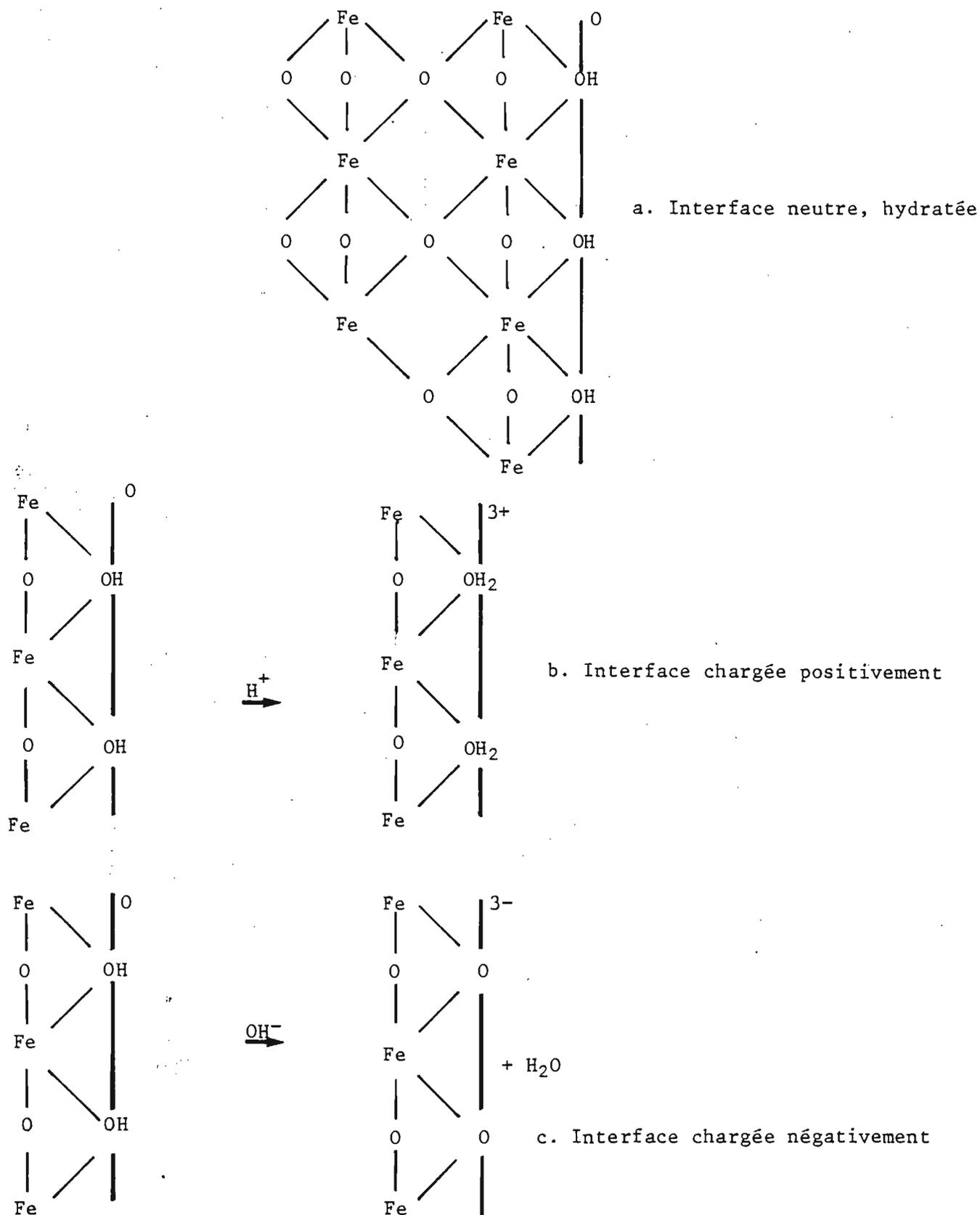


Fig.12-1 : Nature de la charge des interfaces dans un hydroxyde de fer d'après PARKS et de BRUYN, 1962.

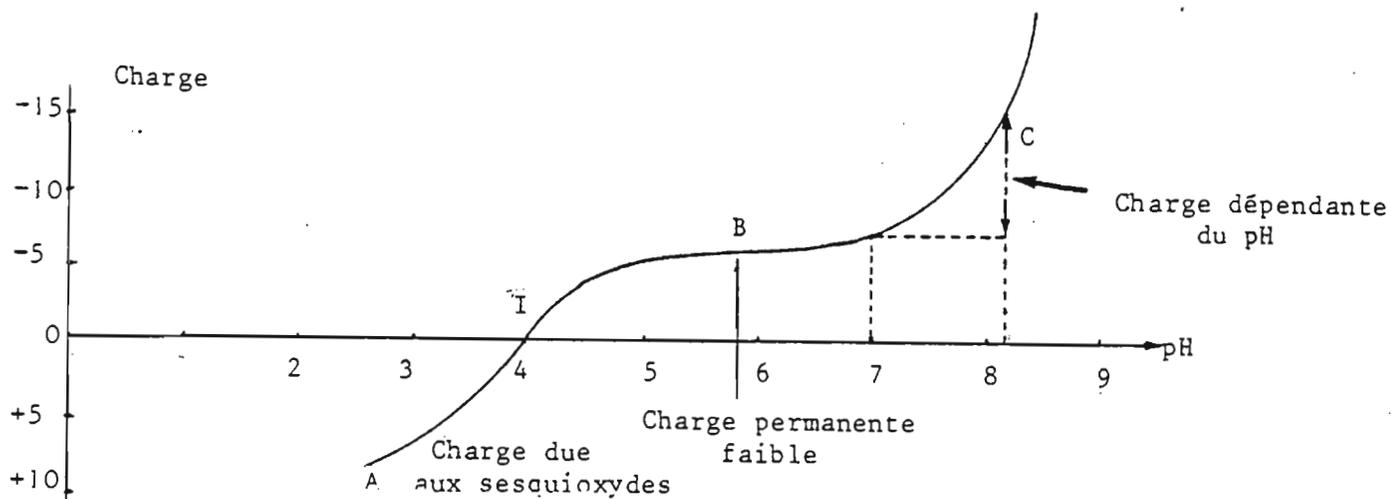


Fig.12-2 : Charge d'un sol à sesquioxydes et kaolinite.

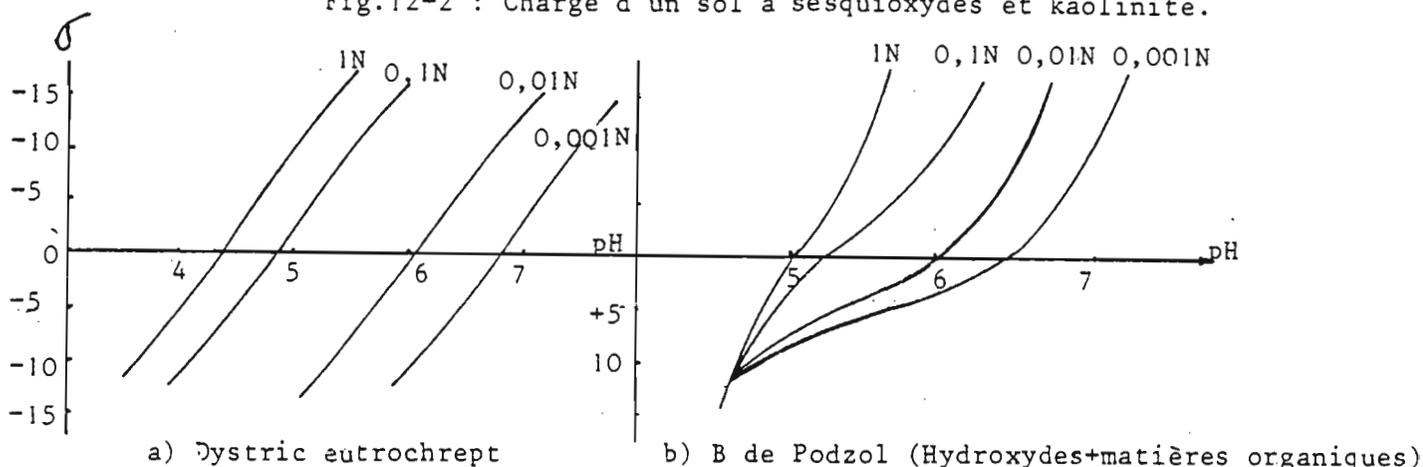


Fig.12-3 : Courbes de titrage de deux échantillons en fonction de la concentration saline, d'après HENDERSHOT et LAVKULICH, 1978.

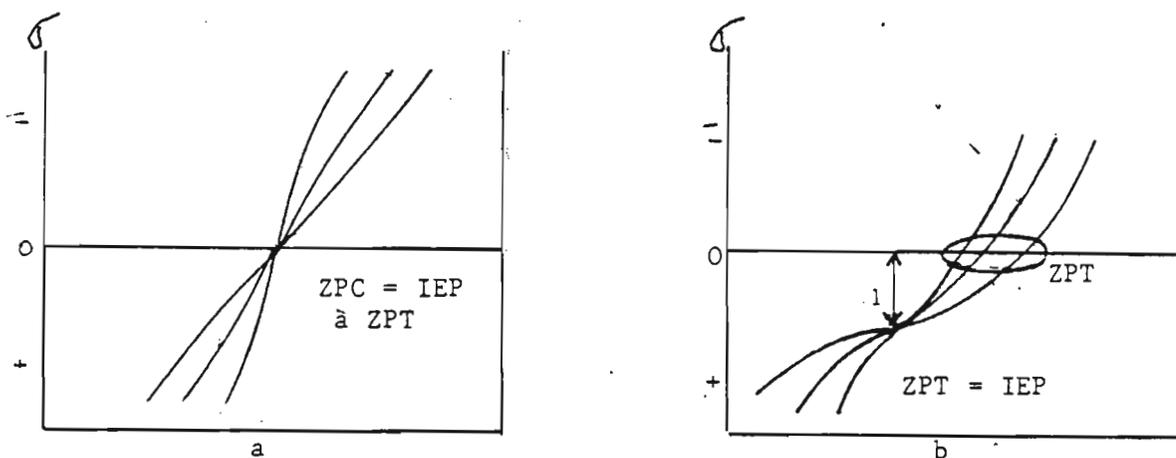


Fig.12-4 : Courbes de titrage montrant la relation entre ZPC, ZPT, IEP et dans le cas de a) système d'oxydes purs

b) sol avec charge négative nette
D'après HENDERSHOT et LAVKULICH, 1978.

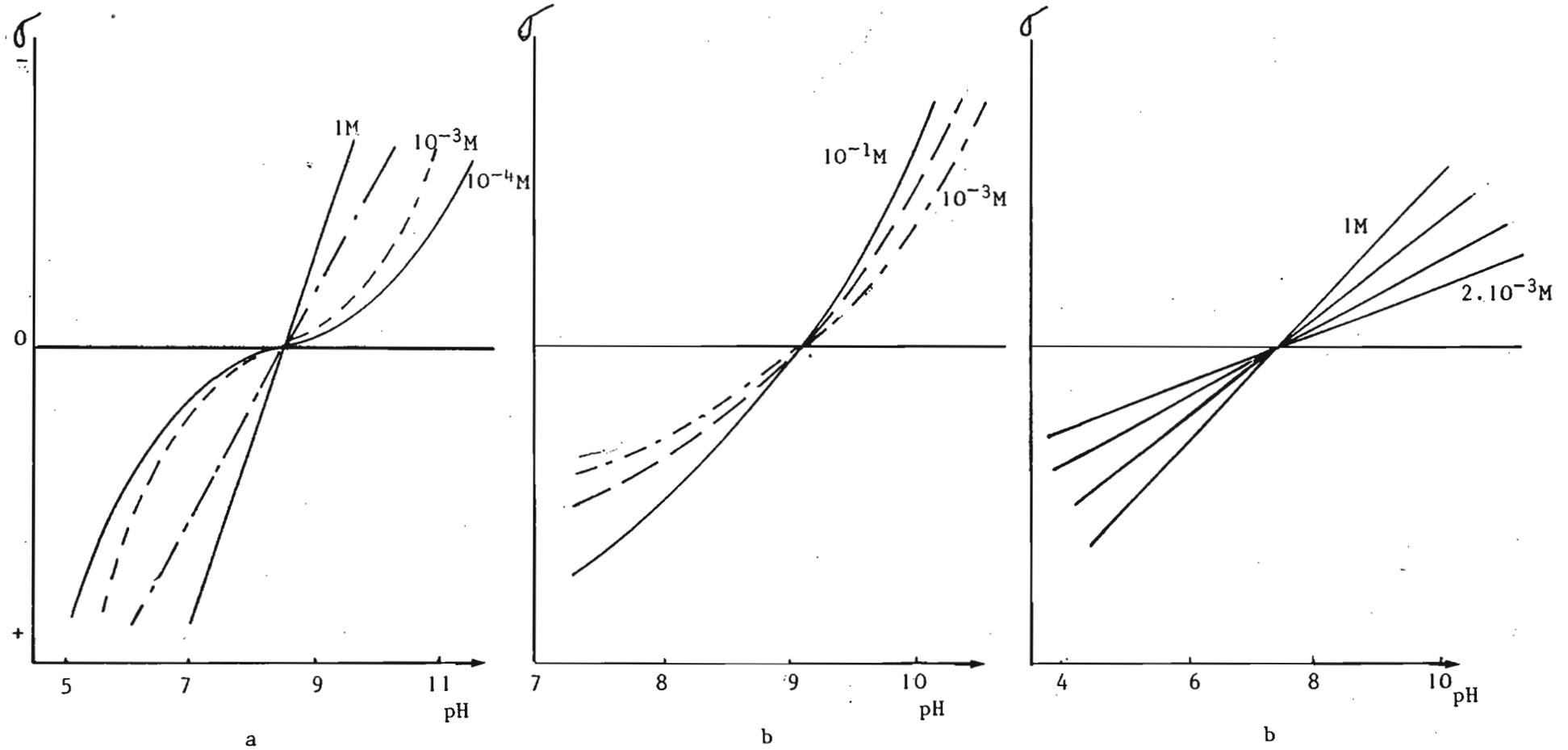


Fig.12-5 : Variation de la charge nette σ_0 avec le pH et la concentration en électrolyte de quelques oxydes.

- a) Hématite - Parks et de Bruyn, 1962
- b) Alumine - Yopps et Furstenan, 1964
- c) Goethite - Atkinson et al, 1967

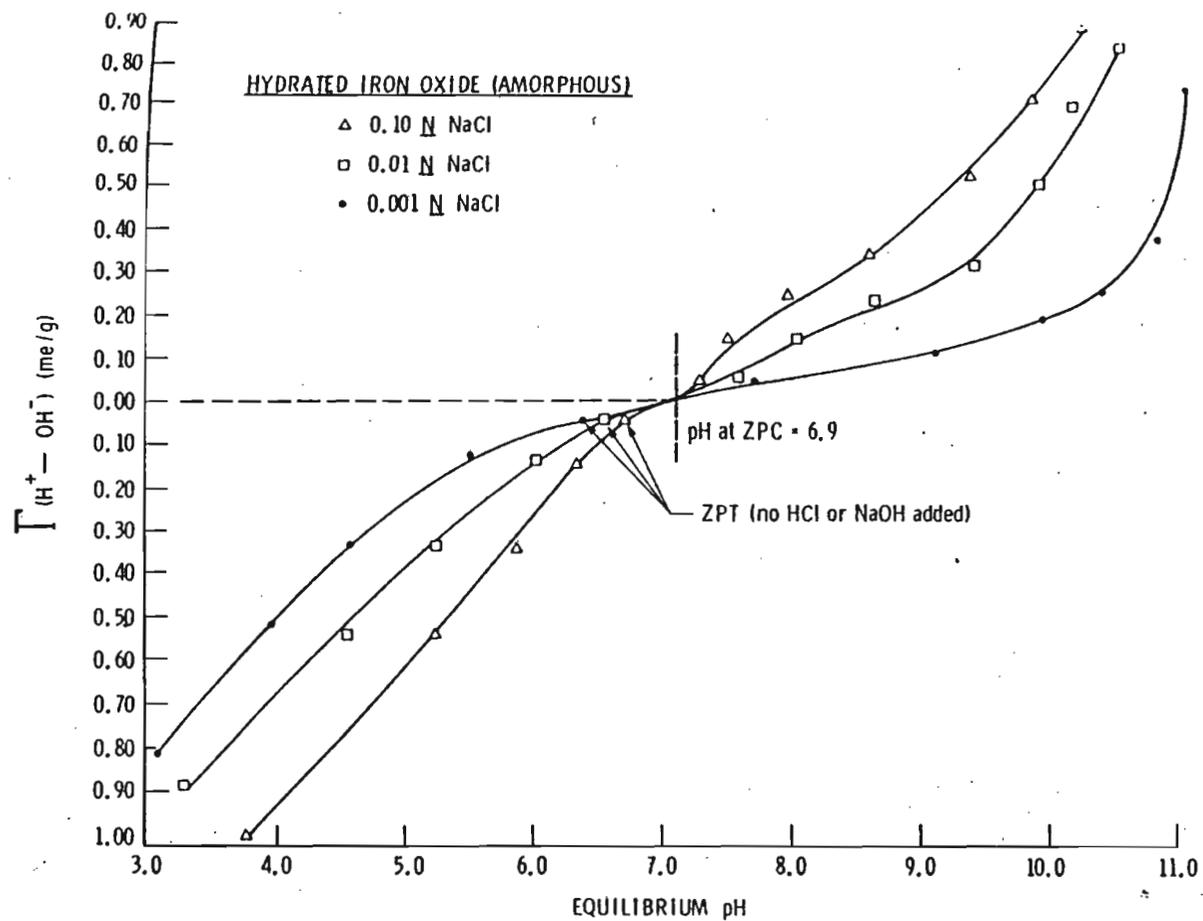
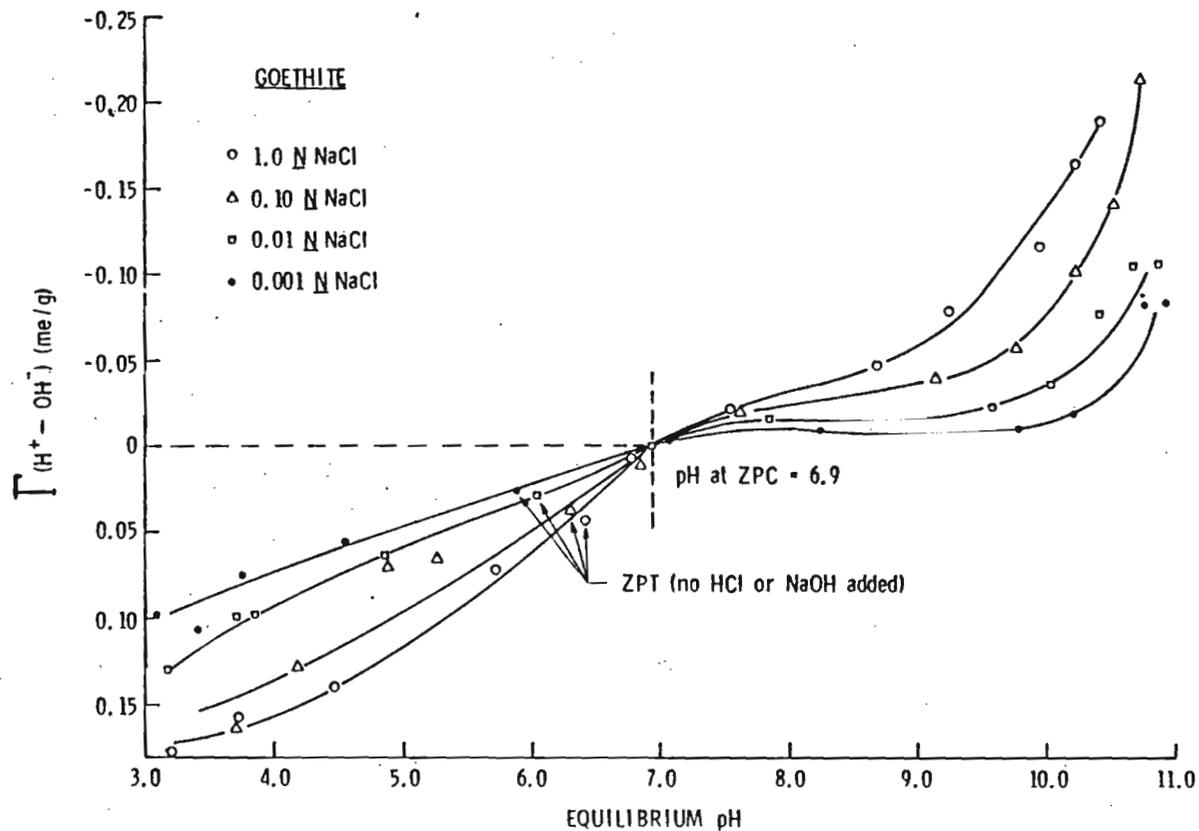


Fig.12-6a: Courbes de titrage d'hydroxydes de fer cristallisés : Hydroxyde de fer amorphe, à différentes concentrations salines, montrant le point de titration zéro (ZPT) (sans addition de soude ou d'acide) et le point de charge zéro (ZPC)



pH titration curve for synthetic goethite and amorphous hydrated iron oxide showing zero points of titration (ZPT) and zero point of charge (ZPC). (continued on next page)

Fig.12-6b : Courbes de titrage d'hydroxydes de fer cristallisés : goethite, à différentes concentrations salines, montrant le point de titrage zéro (ZPT) (sans addition de soude ou d'acide) et le point de charge zéro (ZPC).

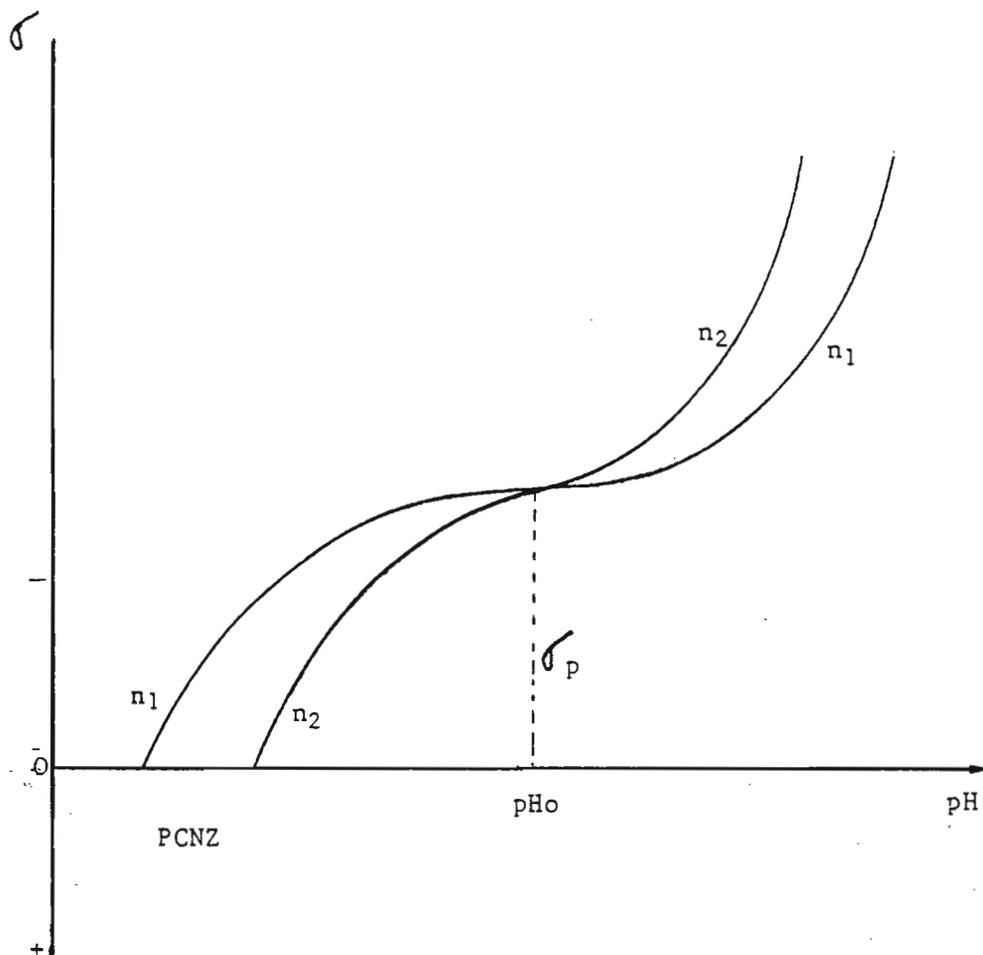


Fig.12-7 : Courbes de titrage montrant la localisation du Point de Charge Nette Zéro (PCNZ) à deux concentrations salines (n_1 et n_2) différentes.

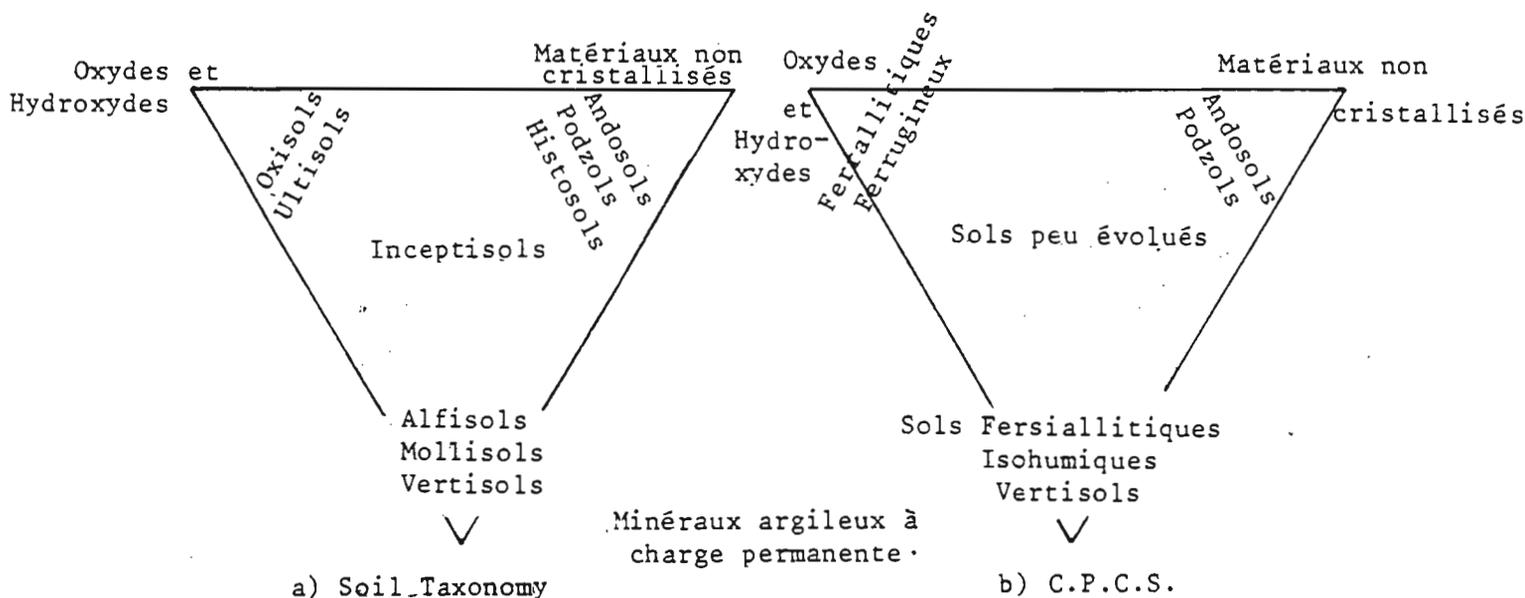


Fig.12-8 : Relations entre les constituants des sols et la classification (a) d'après UEHARA et GILLMAN, 1980).

CHAPITRE 11

L'ETAT COLLOÏDAL

1. INTRODUCTION : DEFINITIONS ET TERMINOLOGIE.
2. CARACTERISTIQUES D'UN "SOL".
Dispersion, chute des particules, floculation,
peptisation.
3. L'ETAT COLLOÏDAL ET LES PROPRIETES DES SOLS.
4. CONCLUSIONS.

CHAPITRE 13

LES IONS COMPENSATEURS

1. INTRODUCTION : LA DOUBLE COUCHE DIFFUSE.
2. LES CARACTERISTIQUES DES IONS : DEFINITION ; DIMENSIONS ; POTENTIEL IONIQUE ; SOLVATATION ; STABILITE ; IONS HYDROXYLES ; IONS BASIQUES.
3. LES CATIONS ECHANGEABLES DU SOL : CALCIUM, MAGNESIUM, POTASSIUM, SODIUM, ALUMINIUM.
4. L'ECHANGEABILITE DES CATIONS.
5. L'ADSORPTION DES ANIONS.
6. CONCLUSIONS.

1. INTRODUCTION : LA DOUBLE COUCHE DIFFUSE.

L'apparition de charges dans les sols se traduit par la présence d'ions de charge opposée dits compensateurs⁽¹⁾ qui vont se distribuer à proximité des charges à neutraliser. La disposition de ces ions a fait l'objet de travaux déjà anciens par GOUY et CHAPMAN, d'abord, puis par STERN qui sont à l'origine de la théorie dite de la double couche diffuse⁽²⁾ ou DCD.

D'après GOUY et CHAPMAN, une quantité égale de charges positives s'accumule dans le liquide à proximité de la surface chargée négativement. En même temps, les anions sont repoussés par des forces électrostatiques de sorte qu'il y a un déficit d'anions à proximité de la surface. La surface chargée et les ions compensateurs constituent une double couche comme représentée par la Fig.13-1.

Dès 1924, STERN a introduit une modification à la théorie GOUY-CHAPMAN (Fig.13-2, 13-3) : la charge ionique équilibrant la charge de signe opposé portée par la particule est répartie en :

- une *couche compacte*, ou couche de Stern, de quelques angströms d'épaisseur, dans laquelle se trouvent "des ions *spécifiquement adsorbés*". Les forces électrostatiques sont renforcées par des forces de Van der Waals ; il se forme alors une adsorption *spécifique* à la surface du colloïde. Elle est fonction de la nature des ions et de la nature du colloïde : adsorption du potassium par les micas, de phosphates par les argiles, du calcium. L'effet de cette couche est de réduire la quantité d'ions échangeables, mesurée par la CEC.

- une *couche diffuse* analogue à celle décrite précédemment. La charge nette de la surface électronégative se décompose alors en charge nette de la couche compacte σ_c , plus une charge nette de la

(1). En anglais : "*Counterions*", "*Diffuse double layer*" ou DDL.

(2). GOUY, 1910 ; CHAPMAN, 1913 ; STERN, 1924.

couche diffuse σ_d .

$$\sigma_o = - (\sigma_c + \sigma_d)$$

Les éléments de la couche diffuse sont plus facilement échangeables que ceux de la couche compacte. L'attraction électrostatique et l'agitation thermique créent une couche caractérisée par une *adsorption non spécifique*. En l'absence d'adsorption spécifique, la charge σ_d est égale à σ_o .

Dans les pages qui suivent, vont être étudiés le comportement de la double couche diffuse et des ions qui lui sont associés.

La double couche bâtie sur le modèle de GOUY-CHAPMAN est donnée sur la figure 13-1. Au voisinage de la couche solide, chargée ici négativement, existent des charges positives et un certain nombre de charges négatives repoussées électrostatiquement. Il y a donc à la fois adsorption des ions compensateurs et adsorption négative ou répulsion des ions de même signe.

La *distribution* exacte des ions + et - est une fonction de la distance à la DCD, elle est donnée par la figure 13-4. Le niveau BD est la concentration des cations et anions à une certaine distance de la surface.

La concentration moyenne d'ions d'un certain signe est donnée par DA ; celle du signe opposé est donné par DC. L'excès total d'ions compensateurs est donné par BAD. La déficience d'ions de même signe est donnée par BCD. La surface CAD représente, par conséquent, la charge totale nette de la couche diffuse, ce qui est équivalent à la charge de la surface.

EFFET DE L'ADDITION D'ELECTROLYTES sur la DCD.

L'addition d'électrolytes provoque la compression de l'atmosphère d'ions compensateurs vers la DCD (Fig.13-4). La charge diffuse est concentrée plus près de la surface, et la charge nette donnée par C' D' A' est plus grande que CDA. Mais le potentiel de surface demeure constant.

L'épaisseur de la DCD, en fonction de la concentration en électrolyte à un potentiel de surface constant, varie avec la concentration en ions de charge opposée (Fig.13-5 et tableau 13-A).

Le *potentiel électrique moyen* d'un point éloigné de la surface peut être évalué. Ce potentiel a une valeur maximum à la surface et décroît exponentiellement depuis la surface (Fig. 13-5).

Le potentiel est donné par l'équation de Nernst :

$$\phi_0 = \frac{kT}{ne} \ln \frac{C}{C_0}$$

k constante de Boltzmann

T température absolue

n nombre de valence

e charge électrique

C concentration des ions en solutions

C₀ concentration des ions au point de charge zéro, quant $\phi = 0$

FORCES DE REPULSION ET ATTRACTION SUR DEUX PARTICULES PROCHES.

Lorsque deux particules se rapprochent, par suite du mouvement brownien, les atmosphères d'ions compensateurs commencent à interférer et une autre distribution dans les doubles couches se produit. Il y aura répulsion. La quantité de travail pour amener deux particules depuis l'infini jusqu'à une distance donnée peut être calculée. Ce travail est l'*énergie de répulsion* VR qui décroît exponentiellement avec la distance des particules. Lorsque deux particules sont comprimées, lors de l'augmentation de la concentration en électrolyte, la répulsion est fortement réduite (cf. Fig.13-6).

L'attraction des particules, énergie d'attraction VA, est attribuée aux forces de Van der Waals, généralement faibles mais qui augmentent fortement quand la distance des particules décroît.

La résultante des forces est traduite dans les courbes de la figure 13-7.

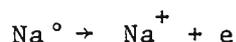
Toutes les notions qui ont été développées dans les pages précédentes sont basées sur le modèle de Gouy et Chapman, qui permettent d'interpréter un grand nombre de phénomènes colloïdaux. Mais un certain nombre de résultats sont mieux expliqués par le modèle de STERN⁽¹⁾ qui prévoit, entre la paroi solide et la couche diffuse de Gouy-Chapman, une couche particulière avec un potentiel différent.

2. LES CARACTERISTIQUES DES IONS.

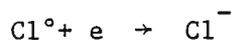
2.1 DEFINITIONS DES IONS⁽¹⁾.

Les ions dérivent des atomes en attirant un électron sur leur orbite extérieure, ou au contraire, en perdant un électron périphérique. Cette propriété est en relation avec l'électronégativité de l'atome. Les alcalins sont particulièrement électro-négatifs et perdent facilement un électron ; les halogènes le sont très peu et attirent les électrons.

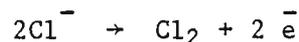
Un cation présente une charge positive du fait de la perte d'un électron :



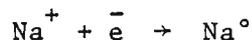
Un anion présente une charge négative du fait du gain d'un électron :



En fait, les ions peuvent perdre ou acquérir 1, 2, 3 électrons. Ils sont chargés électriquement ; en solution, ils conduisent le courant électrique ; les anions perdent leur électron supplémentaire à l'anode :



Les cations acquièrent des électrons à la cathode :



On retrouve alors, dans l'un et l'autre cas des atomes ou molécules.

(1). Pour plus de détails, se reporter au chapitre 1.

2.2. DIMENSION DES IONS.

Les ions sont assimilés à des sphères, dont les rayons se mesurent en angströms (un peu plus grands ou plus petits que 1 Å). Les dimensions des ions ont été données au chapitre 1. Un certain nombre de caractéristiques des ions sont rappelées :

a. Les cations sont *plus petits* que l'atome correspondant ; la perte d'un électron se traduisant par une "contraction" du nuage électronique.

Li ⁺ 1,52 Å	Li ⁺ 0,60 Å
Na ⁺ 1,86	Na ⁺ 0,95

Les anions sont *plus gros* que les atomes correspondants : le gain d'un électron se traduisant par une "dilatation" du nuage électronique.

Cl ⁻ 1,81 Å	Cl ⁻ 0,99 Å
O ²⁻ 1,40	O ²⁻ 0,66

b. Pour une même colonne de la classification de MENDELEIEFF, le rayon ionique R augmente avec le nombre de masse N_M . En ce qui concerne, par exemple, les alcalins et les halogènes, on a les valeurs suivantes :

	R en Å	N_M		R en Å	N_M
Li ⁺	0,60	3	F ⁻	1,36	9
Na ⁺	0,95	11	Cl ⁻	1,81	17
K ⁺	1,33	19	Br ⁻	1,95	35
Rb ⁺	1,48	37	I ⁻	2,16	53
Cs ⁺	1,69	55			

c. Sur une même ligne horizontale, l'halogène est nettement plus gros que l'alcalin correspondant. Dans le cas du chlorure de sodium, le rayon ionique de l'ion chlore est près de deux fois plus gros que celui de l'ion sodium.

d. Lorsque les métaux peuvent perdre plusieurs électrons périphériques, le rayon ionique correspondant diminue.

Cu°	Cu^+	Cu^{2+}
1,28	0,96	0,74 Rayon en Å
Fe°	Fe^{2+}	Fe^{3+}
1,26	0,74	0,53 Rayon en Å

Il est utile de se souvenir, à ce sujet, que les formes réduites sont plus volumineuses que les formes oxydées et que la réduction entraîne la "dilatation" des ions.

e. Les *rayons des ions* les plus usuels des sols ont été donnés au chapitre 1. Il est intéressant de noter que : Al^{3+} et Fe^{3+} , que Mg^{2+} , Fe^{2+} et Mn^{2+} ont des rayons ioniques très voisins ; que O^{2-} , OH^- , F^- ont également des rayons ioniques très proches.

Dans certaines conditions, un ion peut prendre la place d'un autre de rayon ionique identique. Par contre, le sodium et le potassium ont des rayons trop différents pour que les remplacements soient possibles.

Bien que Si^{4+} soit sensiblement plus petit que Al^{3+} , l'aluminium peut se loger dans les cavités centrales des tétraèdres. Les différences de charge entraîneront la présence de cations compensateurs.

f. Le *rapport* ρ du rayon du cation par rapport à celui de l'oxygène est une donnée très importante qui permet de prévoir le type d'édifice dans lequel le cation va pouvoir se loger (cf. chapitre 1).

g. L'*hydrogène* a un comportement et des dimensions particulières.

L'atome H° est le plus petit de tous avec un rayon de 0,3 Å.

Il est susceptible de libérer un électron ou au contraire, d'en fixer. Dans le premier cas, il y a formation d'un cation H^+ ne comprenant qu'un proton :



Le rayon ionique de H^+ est très petit $2 \cdot 10^{-5} \text{ \AA}$.

Dans le second cas, il y a formation d'un anion H^- à deux électrons :



Le rayon ionique de H^- est très grand $2,08 \text{ \AA}$.

2.3. LE POTENTIEL IONIQUE.

Le potentiel ionique s'obtient en divisant la charge Z par le rayon ionique. Les éléments usuels du sol se regroupent en trois catégories : (Figure 13-8)

a). Le potentiel ionique est faible : 0,7 à 2,0. On y trouve les alcalins, les alcalino-terreux qui ont une charge faible et un gros rayon ionique. Ils ont, de plus, des ions stables à tous pH.

b). Le potentiel ionique est moyen : 2,0 à 9,0. On y trouve les métaux tels que Al et Fe à charge forte et rayon ionique petit. Les ions ne sont stables qu'à pH acide ou très acide.

c). Le potentiel ionique est fort : 9,0 à 38. On y trouve des anions complexes formés à partir de S, P, B etc.

2.4. LA SOLVATATION DES IONS.

En raison de leur charge, les ions créent un champ électrique autour d'eux. Les molécules d'eau, polaires, ont tendance à s'orienter dans le champ, et autour de chaque ion s'établit une enveloppe de molécules d'eau. On dit que ces molécules "*solvatent*" l'ion.

Un cation, en raison de sa charge positive aura tendance à attirer l'oxygène de l'eau et à repousser les hydrogènes. De plus, les doublets libres de l'oxygène sont attirés par les métaux. Au contraire, un anion attire les hydrogènes et repousse les métaux (Fig.13-9).

Les ions Fe^{3+} ou Al^{3+} , du fait de leur couronne externe non saturée, attirent très fortement les molécules d'eau. Ils s'entourent de 6 molécules qu'on peut représenter dans l'espace suivant la Fig.13-10. L'aluminium est au centre d'un octaèdre dont les sommets sont occupés par des oxygènes, les hydrogènes pointant vers l'extérieur. Dans cette figure, tous les oxygènes et hydrogènes sont équivalents.

L'ion hydrogène est également hydraté pour former un ion hydronium : $[\text{H}_3\text{O}]^+$.

La solvatation des ions se traduit par une augmentation assez forte du rayon ionique mais cette augmentation est variable. Les rayons d'ions solvatés pour quelques métaux sont donnés au Tableau 13-B.

2.5 STABILITE DES IONS.

Les ions ne sont pas stables dans toutes les conditions de pH. Pour chaque ion, il existe une zone de stabilité qui varie avec le pH. Quelques domaines de stabilité sont donnés en Fig.13-11. Ils seront étudiés plus en détail dans les IV et Vème parties.

2.6. LES IONS HYDROXYLÉS.

Il existe des ions intermédiaires entre les ions proprement dits et les hydroxydes où toutes les charges positives ont été neutralisées par des hydroxyles. La fixation des OH^- s'effectue par étapes. Exemple de Al^{3+} .

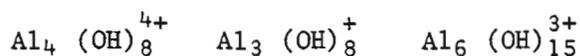


L'action de l'eau sur un ion Al^{3+} se traduit donc par l'apparition de 3 H^+ . Des équations analogues peuvent être écrites pour le fer (cf. acides de Lewis, chapitre 9).

Les formes hydroxylées sont solubles ; mais, si on dilue fortement les solutions, elles se troublent et une précipitation s'amorce. Le maintien en solution des ions hydroxylés est favorisé par la présence de sels. Si par dialyse, on élimine ces sels, il y a début de précipitation⁽¹⁾.

Polymérisation des ions hydroxylés.

Ces ions ont tendance à se polymériser pour former des ions de plus en plus gros :



Des structures beaucoup plus complexes ont été proposées par PA HO HSU et RICH et par FRIPIAT et VAN BOSMANS (cf. Fig.13-12, et 13-13).

On pense que ces ions précèdent l'apparition des hydroxydes d'aluminium (gibbsite ou boehmite) et que les "îles" ou "paquets" alumineux qui s'intercalent entre les feuillets de certains minéraux argileux sont sous cette forme. Les structures complexes indiquées ci-dessus montrent également que les ions Al^{3+} sont à la fois hydroxylés et solvatés.

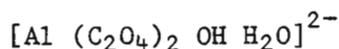
2.7. LES IONS BASIQUES.

Un ion basique est un ion où certaines valences libres ont été neutralisées par un anion tel que Cl^- , F^- , H_3SiO_4^- , mais aussi des anions organiques, comme l'anion oxalique ou citrique..., tandis que d'autres demeurent libres.

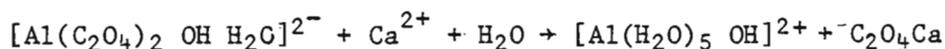
L'aluminium est susceptible de fournir des ions basiques avec la silice et ceux-ci sont considérés par WEY et SIFFERT (1961) comme des précurseurs des minéraux argileux. Auparavant, l'aluminium passe par l'intermédiaire d'un ion basique, oxalique, de manière à assurer la formation d'un ion hexacoordonné. On opère en deux temps :

(1). FRIPIAT, HERBILLON, 1971.

a). Obtention d'anion alumino-oxalique :

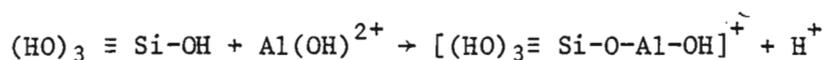


d'où on élimine l'oxalate par un sel de calcium :



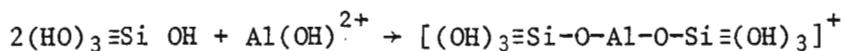
b). Action de l'acide silicique monomère pour former des ions alumino-siliciques qui par polymérisation donneront des minéraux argileux.

b₁. avec une molécule d'acide silicique :



La polymérisation de cet ion donnera la kaolinite.

b₂. avec deux molécules d'acide silicique :



La polymérisation de cet ion donnera de la montmorillonite.

De nombreux autres auteurs ont mis en présence diverses formes d'aluminium et de silice en vue d'obtenir - avec des succès divers - des produits qu'on espérait voir évoluer vers des minéraux argileux. Il s'agit presque toujours de produits amorphes⁽¹⁾ ou paracristallins comme les allophanes ou les imogolites, mis en évidence par microscopie électronique, diffraction d'électrons et surtout absorption dans l'infrarouge.

On peut citer les travaux récents de WADA⁽²⁾, WADA et al., FARMER et al. Si le rapport $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de la solution initiale est inférieur à 0,5, la boehmite est obtenue ; pour des rapports supérieurs, on obtient de l'allophane et de l'imogolite à $\text{pH} < 5,0$, seulement de l'allophane à $\text{pH} > 5,0$.

(1). cf. SEGALÉN, 1974 ; (2). WADA, 1977 ; WADA et al, 1979 ; FARMER et al, 1977.

3. LES CATIONS ECHANGEABLES DU SOL.

Les ions métalliques susceptibles de contribuer à compenser les charges négatives des sols sont théoriquement fort nombreux ; ils peuvent être mono- di- ou trivalents. En fait, une sélection sévère intervient qui élimine les ions qui ne peuvent exister aux pH usuels des sols (Fig.13-11). Ceci fait que ne peuvent subsister que les ions *alcalins* et *alcalino-terreux*: NH_4^+ , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , stables entre pH 3,0 et 10,0. L'ion Al^{3+} ne peut exister qu'au-dessous de pH 5,0 donc dans des sols très acides. Les ions ferriques ne sont pas possibles ; les ions ferreux ne peuvent exister que si le potentiel redox est suffisamment bas pour permettre leur maintien.

Les ions sont engagés dans des liaisons d'électrovalence dont l'énergie est faible (cf. chapitre 1). Ils sont faiblement liés à la partie anionique et peuvent être, de ce fait, facilement déplacés par un autre ion. On dira qu'ils sont *échangeables* ⁽¹⁾.

Parmi tous les ions échangeables, certains comme Li^+ , Rb^+ , Cs^+ , Ba^{2+} , Sr^{2+} sont parfois observés, mais rarement. On ne procède à leur recherche, ou à leur dosage, que dans des cas très particuliers.

Les ions échangeables des sols sont donc H^+ , NH_4^+ , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} et Al^{3+} .

On appelle somme des bases échangeables ou S la somme de $\text{Na}^+ + \text{K}^+ + \text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$.

La somme de tous les cations échangeables doit être équivalente à la capacité d'échange de cations. Dans certains laboratoires, on ne mesure pas CEC, mais additionne la totalité des cations échangeables.

(1). JOHNSON, 1859.

EXTRACTION et DOSAGE des cations échangeables. Ces opérations ont été précisées dans le chapitre 5. Elles ne présentent pas de difficultés analytiques et sont exécutées de manière systématique dans tous les laboratoires des sols. Les cations sont déplacés par l'acétate d'ammonium neutre normal, l'aluminium est extrait avec une solution de chlorure de potassium normale. On effectue les dosages :

Calcium - par volumétrie : oxydation de l'oxalate par le permanganate de potassium ; complexométrie à l'aide d'un dérivé de l'EDTA ; photométrie de flamme ; absorption atomique ; colorimétrie.

Magnésium - par volumétrie du phosphate ammoniaco-magnésien ; complexométrie à l'aide d'un dérivé de l'EDTA ; colorimétrie (du jaune titane) ; absorption atomique (préconisée) ; photométrie de flamme.

Potassium - volumétrie du cobaltinitrite ; photométrie de flamme.

Sodium - photométrie de flamme.

Aluminium - colorimétrie à l'aluminon, à l'ériochrome cyanine ; absorption atomique.

On ne mesure pas directement la quantité de protons ; on l'évalue par différence.

LE CALCIUM est presque toujours l'ion qui est le mieux représenté dans les sols.

Il est fourni au sol par l'altération des minéraux calciques, des plutonites, vulcanites et métamorphites (par exemple : *plagioclases*, certains grenats, pyroxènes comme la diopside, l'augite, amphiboles comme les trémolites, hornblendes). Lorsque la roche-mère du sol est un calcaire ou une dolomie, le sol est abondamment approvisionné en calcium par le jeu de la dissolution (rendzines, sols bruns calcaires, ou calciques), et des remontées biologiques.

Dans les régions très humides et à drainage bien assurée, les teneurs en calcium échangeable deviennent très faibles, même si la roche-mère est riche en calcium. Les teneurs en calcium peuvent descendre au-dessous de 1 mé/100g ; même dans ce cas, c'est toujours le calcium qui est l'ion le plus abondant. Mais, dans certaines régions à fortes précipitations, comme Cuba, par exemple, l'abondance

des roches calcaires, les remontées d'origine biologiques, assurent aux sols des teneurs en calcium échangeable assez fortes (7 à 12 mé/100g).

Dans les régions à saisons alternées (une saison des pluies suivie d'une saison sèche prolongée) les sols ont tendance à se saturer (40 à 60% avec 5 à 20 mé de calcium).

Dans les régions à longue saison sèche, le sol est saturé. Les teneurs en calcium échangeable dépassent 25 mé/100 g. Souvent lorsque la sécheresse est très marquée, il y a un excès de calcium qui s'accompagne de la précipitation de carbonate (cas de divers sols de régions à climat sec, comme les vertisols, les chernozems, les kastanozems etc.). Dans les régions à climat tempéré : Europe, Amérique du Nord (USA Canada), Amérique du Sud (Argentine, Uruguay), le calcium ne manque jamais.

L'estimation du calcium échangeable par la technique à l'acétate d'ammonium pose des problèmes en raison de la solubilité du carbonate dans le réactif. Les résultats sont alors par excès et on a plus de "calcium échangeable" qu'il n'y a de sites d'échange sur le complexe absorbant.

Il est peu fréquent qu'un sol manque de calcium. Mais on est parfois amené à ajouter du calcium lorsque le sol est trop acide pour éliminer l'aluminium échangeable ou lorsque le magnésium est trop élevé. Le calcium est également apporté au sol avec les phosphates calciques divers. Un excès de calcium a pour effet de contrarier l'accès des plantes aux autres éléments dont elles ont besoin (Mg^{2+} , K^+ par exemple). Le calcium assure au sol une bonne structure.

LE MAGNESIUM vient généralement immédiatement après le calcium au point de vue quantité⁽¹⁾.

Le magnésium est fourni au sol par l'altération des minéraux des plutonites, vulcanites et métamorphites. Les pyroxènes, amphiboles, les micas ont des représentants riches en magnésium comme l'hypersthène, la trémolite, la glaucophane, les chlorites, la biotite, la phlogopite. Les péridotites riches en olivine, en hypersthène renferment, au départ, de fortes quantités de magnésium. Par contre, les feldspaths, la muscovite ne renferment pas de magnésium.

Les roches dolomitiques, certaines argiles magnésiennes, serpentinites, sépiolites, montmorillonites renferment des teneurs appréciables en magnésium.

Les variations du magnésium sont assez semblables à celles du calcium en fonction des conditions géographiques. Toutefois, il faut remarquer que, si le magnésium, lorsqu'il est en excès, peut précipiter sous forme de giobertite ou dolomite, ce cas est beaucoup plus rare que pour le calcium pour lequel la précipitation à l'état de calcite est très banale. On peut penser que le magnésium excédentaire se recombine à la silice pour former des minéraux argileux (smectites, par exemple).

Les végétaux ont besoin de magnésium pour assurer leur développement. On considère que cet élément manque lorsque les teneurs descendent au-dessous de 0,04 mé/100 g pour les sols sableux, 0,15 mé/100 g pour les sols argileux⁽¹⁾

Ces teneurs sont donc presque toujours assurées. Cependant, on connaît des carences avec l'avoine et la betterave en particulier. Ces carences sont dues moins à des teneurs déficitaires en magnésium qu'à des déséquilibres avec les autres cations Ca^{2+} , K^+ et NH_4^+ .

(1). BOYER, 1970.

Des troubles apparaissent lorsque le magnésium l'emporte sur le calcium. Un rapport Ca/Mg inférieur à 1 est de nature à faire préconiser des amendements calciques.

Il existe des sols, assez peu nombreux, et sur des zones géographiques peu étendues, où ce rapport est très faible. Il correspond à des sols dérivés de péridotites très riches en magnésium, et très pauvres en calcium. On connaît certains sols bruns, vertisols, solonetz hypermagnésiens⁽¹⁾.

On a pensé longtemps que le magnésium avait des effets défavorables sur la structure des sols. Des expériences de saturation du sol par du magnésium ont été effectuées par KHOUESTANI⁽²⁾. Il a mesuré la perméabilité et la stabilité structurale. Les résultats ont montré que l'effet du magnésium était analogue à celui du calcium et très différent de celui du sodium.

LE POTASSIUM échangeable⁽³⁾ est présent à des teneurs beaucoup plus faibles que les deux ions précédents (généralement moins de 0,5 mé/100 g) ; il représente 2,0 à 2,5% de la CEC.

L'origine du potassium échangeable est à rechercher dans les minéraux primaires potassiques comme les *feldspaths* (orthose et microcline), *feldspathoïdes* et les *micas*. Les tout premiers stades de l'altération de ces minéraux se traduisent par une perte de potassium. Certains minéraux argileux comme les illites renferment également des teneurs appréciables en potassium (1 à 7%).

Les variations climatiques s'accompagnent de teneurs diverses en potassium échangeable. Dans les climats les plus humides il peut n'y avoir que des traces de potassium échangeable. Dans les zones à climat peu pluvieux ou semi-arides les teneurs peuvent atteindre 0,5 - 1,0 mé/100 g. On dépasse très rarement ce dernier chiffre.

(1). Travaux de LATHAM, DENIS, TERCINIER, QUANTIN en Nouvelle-Calédonie ; (2). KHOUESTANI, 1966 ; (3). BOYER, 1973 ; REITEMEIER, 1957.

Pour les plantes cultivées, on considère qu'il y a un besoin en potassium dans les climats tempérés, pour des teneurs inférieures à 0,05 mé/100 g dans les sols sableux, à 0,4 mé/100 g dans les sols argileux.

Dans les pays tropicaux, on considère que les plantes cultivées répondent, suivant les espèces, au potassium pour des teneurs comprises entre 0,15 et 0,35 mé/100 g.

Après prélèvement par les cultures, les sites d'échange se réapprovisionnent spontanément à partir de potassium non échangeable (argiles illitiques, micas, feldspaths).

L'apport de potassium au sol, sous forme de sylvinite ou carnallite donne lieu à des comportements différents suivant les sols.

a). En cas d'abondance de minéraux argileux 2/1 (sols bisiallitiques divers), le potassium est pris au piège dans les cavités hexagonales (rétrogradation du potassium). Il devient non échangeable⁽¹⁾.

b). En cas d'abondance de minéraux argileux 1/1 (sols ferrallitiques par exemple), la présence d'ions Al^{3+} et H^+ rend difficile la fixation de K^+ sur le complexe. Il prend plus facilement la place du calcium. De plus, il y a peu de sites d'échange sur la kaolinite, les chlorures sont peu fixés par les sols. Par conséquent, les pertes sont importantes et il y a intérêt à ajouter le sel de potassium en plusieurs fois.

Même en cas de gros excès de potassium, il y a pas précipitation de sel car très soluble. Par contre, le potassium est pris au piège dans les minéraux argileux 2/1 pour former des illites, glauconites.

(1). Le problème de la rétrogradation du potassium a été traité abondamment dans la littérature pédologique : KELLMER, 1887 ; DYER, 1894 ; FREAR et ERB, 1918 ; PAGE et WILLIAMS, 1924 ; CHAMINADE, 1936 ; REITEMEIER, 1951 ; CAILLÈRE et HENIN, 1964.

L'ion potassium a peu de répercussion sur le pH ou la structure du sol.

LE SODIUM se fixe de manière très variable sur le complexe absorbant, - depuis des quantités infimes jusqu'à plusieurs dizaines de milliéquivalents pour 100 g.

Le sodium échangeable est fourni par l'altération des minéraux primaires tels que les *plagioclases*, les *feldspathoïdes* (néphéline), quelques *pyroxènes* (aegyrine, jadeïte) ou *amphiboles* (glaucophane, riebeckite, hornblendes).

La source la plus importante, du moins dans les pays à longue saison sèche est fournie par les eaux naturelles (nappes phréatiques, eaux des rivières, des lacs etc.) dont la concentration dans les sols permet l'augmentation des teneurs en sels, donc du sodium.

Dans les sols des pays à climat très humide, le sodium échangeable est inexistant ou à peine dosable. Dans les sols des pays où le climat devient plus sec, on voit le sodium échangeable devenir de plus en plus important et atteindre plusieurs milliéquivalents. Le sodium est très rarement majoritaire sur le complexe ; il y a toujours davantage de calcium ou de magnésium. C'est la proportion de sodium par rapport à la capacité d'échange qui est importante. La plupart des auteurs s'accordent sur le taux de 15% à ne pas dépasser.

En cas de très forte teneur en sodium, excédant les possibilités du complexe d'échange, le sodium qui n'est pas éliminé précipite sous forme de sel dans le sol (chlorure, sulfate ou carbonate de sodium).

Un excès de sodium sur le complexe absorbant ($Na/T > 15\%$ ou $SAR > 13$) se traduit par deux sortes d'inconvénients :

- le premier est une toxicité pour les plantes qui ne tolèrent pas trop de sodium.

- Le deuxième est un effet sur la structure. On assiste à une véritable dispersion des argiles, diminution de la stabilité, de la perméabilité. En saison sèche, le sol devient très dur.

L'ALUMINIUM. Tous les sols très acides présentent de l'aluminium échangeable (pH inférieur à 5,0), extrait par le chlorure de potassium normal.

Cet aluminium est fourni par tous les minéraux alumineux : hydroxydes, quand il y en a, et surtout minéraux argileux. Les protons vont déloger les premiers aluminium accessibles et ceux-ci vont devenir échangeables.

Les sols acides, quel que soit le climat, présentent des teneurs variables en aluminium échangeable : sols ferrallitiques ou ferrallitiques des zones équatoriales ou tropicales, ou bien sols bruns acides, podzols des zones tempérées.

Tous les autres sols, où le pH est supérieur à 5,0 ne peuvent avoir d'aluminium échangeable car l'ion aluminium n'est pas stable et se convertit immédiatement en hydroxydes, ou se combine à la silice.

L'aluminium échangeable participe à l'acidité du sol (cf. chapitre 9) en même temps et davantage que les ions H^+ .

L'aluminium échangeable est assimilable par les végétaux et, du fait de sa toxicité, provoque des accidents dans le développement, sinon la mort.

L'aluminium échangeable s'exprime en mé/100 g. Les chiffres obtenus varient de 0,1 à 12 mé/100 g. Cette valeur permet de calculer le besoin en chaux destinée à supprimer cet ion.

On peut également évaluer le degré d'aluminisation du complexe absorbant par la formule de KAMPRATH⁽¹⁾ :

$$\frac{Al}{Al+S} \times 100$$

(1). KAMPRATH, 1970.

Les tableaux 13-C donnent les valeurs des ions échangeables d'un certain nombre de sols des zones intertropicale et tempérée du monde. Il permet de montrer la variété offerte par les différents types de sol.

4. L'ECHANGEABILITE DES CATIONS.

HISTORIQUE. Les connaissances sur l'échange des cations sont relativement anciennes et remontent au milieu du dix-neuvième siècle avec les travaux de THOMPSON et WAY⁽¹⁾ en Angleterre. D'emblée, un très grand nombre de résultats importants ont été trouvés à savoir que :

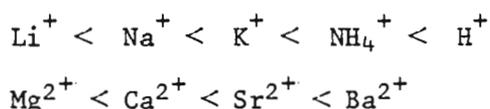
1) Les cations ordinaires du sol (Na^+ , K^+ , NH_4^+) ajoutés sous forme de sels d'acides forts sont retenus par le sol et les mêmes quantités de calcium sont libérées, 2) Les hydroxydes et carbonates des cations sont adsorbés complètement sans remplacement de calcium ou d'anion, 3) Les sels de calcium d'acides forts (Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-}) ne sont pas adsorbés par les sols, 4) L'argile est le matériel d'échange le plus important ; la matière organique et le sable sont sans importance⁽²⁾, 5) Le chauffage ou le traitement par un acide tendent à supprimer l'adsorption, 6) L'adsorption est très rapide et presque instantanée, 7) L'augmentation de la concentration du sel ajouté au sol, augmente l'adsorption, 8) L'adsorption des cations est irréversible⁽³⁾, 9) Les phosphates sont fixés par les sols.

Malgré deux restrictions notables, l'ensemble des résultats des premiers chercheurs furent confirmés et étendus par leurs successeurs au dix-neuvième et vingtième siècles.

Les résultats de THOMPSON et WAY et de leurs successeurs immédiats concernaient les sols de l'Europe occidentale et de l'Amérique du Nord ; il s'agissait en général de sols renfermant du carbonate de calcium. Un certain nombre de compléments importants furent fournis.

(1). THOMPSON, 1850 ; WAY, 1850 ; (2). Ceci est évidemment inexact et il sera montré ultérieurement par JOHNSON (1859) que NH_4^+ est fortement fixé par la matière organique ; c'est également à lui qu'est dû le terme "d'échange de bases" ; (3). Ceci également se révélera inexact.

L'ordre d'échangeabilité. Tous les cations peuvent s'échanger ainsi que l'a montré VAN BEMMELEN⁽¹⁾, mais ils ne s'échangent pas avec la même facilité. Un cation bivalent déplace plus facilement un cation monovalent ; l'opération inverse est moins facile. Parmi les ions mono et bivalents, on a reconnu une véritable hiérarchie.



L'influence de l'adsorbant, en fait, du minéral argileux du sol. Certains cations sont mieux fixés que d'autres : la montmorillonite fixe mieux le calcium que le potassium ; l'illite fixe mieux le potassium que le calcium.

Si au lieu du couple $\text{Ca}^{2+}-\text{K}^+$, on examine les couples $\text{Al}^{3+}-\text{Ca}^{2+}$ et $\text{Al}^{3+}-\text{K}^+$, on constate que : la montmorillonite fixe mieux Al^{3+} que K^+ ; mais l'illite et la vermiculite préfèrent K^+ .

Si on fait varier la concentration avec le couple $\text{Al}^{3+}-\text{K}^+$, en solution diluée Al^{3+} est préféré à K^+ , en solution concentrée c'est K^+ qui est préféré. Pour le couple $\text{Ca}^{2+}-\text{Al}^{3+}$, en solution diluée ou concentrée c'est toujours Al^{3+} qui est préféré. Dans les sols des pays à climats très pluvieux c'est bien Al^{3+} qui sera préféré aux autres cations.

L'influence de la concentration des ions est grande ainsi que l'ont montré les expériences de MELDSTED et BRAY⁽²⁾, qui déplacent les ions d'un sol par deux ions de valence différente. Si les solutions sont diluées, ce sont les ions divalents qui se fixent le mieux, si les solutions sont concentrées, ce sont les ions monovalents qui l'emportent (cf. Tableau 13-D).

Ces résultats confirment que, dans les conditions où les solutions sont diluées, le calcium sera dominant ; tandis que, lorsque les solutions sont concentrées, ce seront les alcalins. Ceci est

(1). VAN BEMMELEN, 1877, 1888 ; (2). MELDSTED et BRAY, 1947.

important pour comprendre la nature des ions fixés dans différents climats.

Influence de l'ion déjà fixé sur l'adsorbant. Ce rôle a été bien mis en évidence par DEMOLON⁽¹⁾ qui part d'un sol calcaire de la région parisienne auquel il fait subir divers traitements.

1. Terre calcaire, telle quelle.
2. Terre calcaire, décalcarifiée par l'acide chlorhydrique, pH 7.
3. Terre calcaire, décalcarifiée et décalcifiée, pH acide.

Les trois échantillons ainsi préparés sont lessivés avec un sel de potassium. Les résultats montrent que le potassium se fixe mieux sur 1 que 2 et sur 2 que sur 3. Il est donc plus facile de déplacer le calcium que l'hydrogène.

Tous ces résultats viennent compléter et améliorer ceux de THOMPSON et WAY. Dans un sens, les auteurs suivants travaillaient sur des sols sinon de même nature (loess, calcaire etc.) du moins de mêmes conditions bioclimatiques. L'extension de ces résultats à d'autres types de sols, soit très acides, soit très alcalins allait susciter pas mal de difficultés.

La découverte de l'aluminium échangeable date du début du siècle, mais son acceptation par l'ensemble des pédologues ne fut que lentement et tardivement acquise. L'association de cet ion avec des produits à charge variable est maintenant admise.

Au début de ce siècle, les travaux sur les sols à alcali effectués dans divers pays en même temps⁽²⁾ montrèrent que le calcium n'était pas forcément le cation le plus important, comme le pensaient THOMPSON et WAY, mais plutôt le sodium, tandis que le carbonate de sodium est présent.

(1). DEMOLON, 1944 ; (2). KELLEY, 1951, 1964 ; HISSINK, 1924 ; GEDROIZ, 1918, 1919 ; DE SIGMOND, 1926.

5. L'ADSORPTION DES ANIONS.

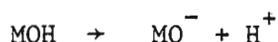
Certains constituants des sols fixent des anions⁽¹⁾. On examinera successivement quels sont les constituants, où sont les sites et les mécanismes de fixation et quels sont les anions qui peuvent être fixés par les sols.

Les courbes de la charge nette en fonction du pH montrent toutes, qu'à un moment donné, elles coupent l'axe pH à pHo ; la zone des pH inférieurs à pHo est celle correspondant à des charges positives qui doivent être neutralisées par des ions négatifs, soit par des anions, soit par l'anion OH⁻. C'est toujours le cas des matériaux à charge dépendante du pH qui nous intéressera particulièrement. Leur pHo est généralement assez élevé et situé vers 6.

Ce sont généralement les oxydes et hydroxydes qui adsorbent des protons faisant apparaître des groupements -OH₂⁺ à bas pH.



tandis qu'à pH élevé :



Les hydroxydes de fer comme la goethite, la lépidocrocite peuvent adsorber toutes sortes d'anions, en particulier SO₄²⁻, H₃SiO₄⁻, H₂PO₄⁻, Mo O₄²⁻, Se O₃²⁻, H₂AsO₄⁻ et F⁻.

Il en est de même de la gibbsite et la boehmite qui fixent également des anions. L'adsorption des phosphates est particulièrement rapide au début et se ralentit par la suite. En présence de cations et avec de fortes concentrations de phosphates, on aboutit à la formation de produits nouveaux comme les taranakites.

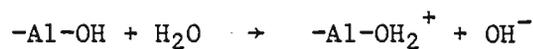
Les oxydes comme l'hématite adsorbent également des anions.

(1). Voir en particulier les mises au point de MOTT, 1970 ; PARFITT, 1978.

Il en est de même des hydroxydes amorphes.

Les allophanes ont une surface spécifique variée mais élevée⁽¹⁾ ; le p_H est, suivant les matériaux, inférieur à 7. Ces produits fixent très fortement les phosphates.

Les minéraux argileux fixent les ions par les tranches :



La surface spécifique, l'aluminium et le fer près des surfaces, le pH, les cations échangeables, influencent tous la fixation des phosphates, arséniate, sulfates. La fixation de borates est maximum dès pH 9-10.

La calcite peut également fixer des anions.

Les anions qui sont fixés sur le sol sont nombreux. Le plus important est le phosphate dont l'action ne sera pas examinée en détail ici; l'ordre d'adsorption des anions est :

phosphate > arséniate > sélénite = molybdate
> sulfate = fluorure > chlorure > nitrate

L'ion molybdate qui est fortement adsorbé à bas pH, est moins bien fixé, tandis que l'inverse est vrai pour l'acide borique.

L'acide silicique est présent dans le sol sous forme de H₄SiO₄. Il y est adsorbé par les hydroxydes de fer et d'aluminium, avec un maximum vers pH 9. La fixation diminue en présence de phosphate et d'humus.

Chlorure et nitrate sont très faiblement adsorbés quelque soit le pH.

(1). De l'ordre de 300 m²/g.

6. CONCLUSIONS.

Après l'étude des charges des sols, celle complémentaire, des ions compensateurs est fondamentale.

En ce qui concerne les ions, dès le début du siècle dernier, la notion de "bases" échangeables avait acquis droit de cité avec calcium, magnésium, potassium et sodium ; des travaux plus récents ont montré qu'il fallait adjoindre à ces ions l'aluminium en cas de forte acidité des sols.

Les connaissances sur les ions échangeables ont été acquises tout d'abord à partir des sols de la zone tempérée d'où une prééminence initiale du calcium. Mais, à mesure que se développait l'inventaire des sols de la zone intertropicale et des régions arides, on s'est aperçu de l'importance de l'aluminium dans les premiers et du sodium dans les seconds.

Les caractéristiques des ions eux-mêmes, leur dimension, leur charge, leur hydratation sont de mieux en mieux connues. L'ensemble capacité d'échange-ions échangeables des sols constitue maintenant un des domaines essentiels de l'étude des sols.

Concentration des ions de charge opposée à celle de la particule mmol/dm ²	Epaisseur DCD en Å	
	Ions monovalents	Ions bivalents
0,01	1000	500
1,0	100	50
100	10	5

Tableau 13-A : Epaisseur de la DCD en fonction de la concentration en électrolyte à un potentiel de surface constant.

	Rayon de l'ion (1) <i>anhydre</i> en Å	Rayon de l'ion (2) <i>hydraté</i> en Å
Li ⁺	0,60 - 0,78	3,82
Na ⁺	0,95 - 0,98	3,58
K ⁺	1,33	3,31
Mg ²⁺	0,65 - 0,78	4,28
Ca ²⁺	0,99 - 1,06	4,12
Ba ²⁺	1,35 - 1,45	4,04

Tableau 13-B : Rayon des ions anhydres et hydratés.

(1) Diverses sources - (2) GAST, 1977

Nom du sol	Localisation	Horizon	Ca	Mg	K	Na	Al	H	S	CEC	V	Al/Al+S	Référence
Oxic Paleustalf BR ₂	Rio de Janeiro Brésil	A ₁	6,6	0,8	0,20	0,08	0	1,6	7,7	9,3	83	-	I
		B _{2t}	3,5	0,9	0,02	0,08	0	1,4	4,5	5,9	76	-	
Oxic Haplustult BR ₃	Campo Grande Brésil	A ₁	- 0,6 -	-	0,04	0,02	0,9	2,0	0,7	3,6	19	56	I
		B _{2t}	- 0,8 -	-	0,02	0,05	2,5	1,9	0,9	5,3	17	74	
Typic Albaquult BR ₅	Rio de Janeiro Brésil	A ₁	- 0,6 -	-	0,12	0,05	0,4	1,8	0,8	3,2	25	33	I
		B _{2t}	- 0,5 -	-	0,07	0,07	5,0	1,4	0,6	7,0	9	89	
Ustoxic Dystropept	Khorat Thaïlande	A ₁	1,10	0,67	0,06	0,02	0,25	-	1,85	2,2	81	12	II
		B _{2t}	0,10	0,44	0,03	0,03	1,8	-	0,60	3,0	20	75	
Epiaquic Tropudult	Cabo, PE, Brésil	A ₁	0,7	1,4	0,13	0,12	1,2	5,8	2,4	9,4	26	33	I
		B _t	0,3	0,9	0,09	0,20	6,9	11,8	1,5	20,2	7	82	
Rhodic Paleustalf BR ₆	Londrina, PA, Brésil	A ₁	11,6	2,8	0,38	0,09	0	4,3	14,9	19,2	78	0	I
		B _t	8,3	3,9	0,62	0,10	0,5	3,6	12,9	17,0	76	4	
Aridic Paleustalf BR ₁₈	Alagoas, Brésil	A ₁	3,6	2,6	0,48	0,12	0	2,4	6,8	9,2	74	0	I
		B _t	3,8	14,1	0,12	0,36	0,2	2,3	18,4	20,9	88	1	
Ferrallitico Rojo Typico E ₁	Madruga, Cuba	A ₁	10,9	2,4	0,06	0,01	-	-	13,9	19,3	72	-	BOSCH et al, 1978
		B ₂	5,8	3,2	0,02	0,01	-	-	9,0	10,9	82	-	
Ferrallitique fort. désaturé app. Hydro- morphe KA ₅₄	République Centrafricaine	A	5,1	1,86	0,17	0,02	-	-	7,15	17,0	42	-	BOULVERT
		B	1,05	0,45	0,07	0,01	-	-	1,58	11,0	14	-	

Tableau 13-C.1 : Complexe absorbant de sols de régions tropicales humides.

Les chiffres de Ca à CEC sont en mē/100g ; V et Al/Al+S sont en %.

Référence I . Tournée USDA 1977 au Brésil.

Référence II . Tournée USDA 1978 en Thaïlande .

Nom du sol	Localisation	Horizon	Ca	Mg	K	Na	S	CEC	V	Ca/Mg	Na/T	SAR	Référence
Sol brun méditerranéen 225	Liban	A	23,2	2,4	0,49	1,16	26,2	25,5	Sat.		4,9		LAMOUROUX 1968
		B	28,0	2,0	0,34	1,10	31,4	29,2	Sat.				
298	Liban	A	18,0	4,0	0,67	0,67	23,3	26,0	89				"
		B	17,6	0,8	0,35	0,63	19,4	21,0	96				
Sol fersiallitique rouge 3-67	Harar Ethiopie	A	18,3	9,2	0,4	0,1	28,0	28,0	Sat.				RICHE et al 1974
		B	10,0	7,7	0,2	0,2	18,1	17,6	Sat.				
Vertisol OB.30	Rép. Centrafricaine	A	10,5	4,95	0,38	0,02	15,9	23,8	67				BOULVERT 1968
		B	9,6	2,85	0,11	0,04	12,6	15,3	83				
Vertisol modal	Nelle Calédonie	A	32,1	22,0	0,30	0,9	55,3	63,1	87	1,5			LATHAM, MERKY
		B	31,9	25,3	0,24	1,4	58,8	64,8	91				
Vertisol magnésien	Nelle Calédonie	A	16,4	60,5	0,27	0,97	78,2	93,2	84	0,3			LATHAM, MERKY
		B	20,0	63,3	0,13	1,50	85,9	83,7	Sat.				
Sol peu évolué hydromorphe	Guyane	A	1,0	12,9	0,08	1,41	15,35	33,2	46,3		4,2		MARIUS, TURENNE
		B	2,35	18,3	0,12	2,53	23,3	26,4	26,4				
Typic natraqualf	Khula Ronghai Thaïlande	A	3,95	0,61	0,12	1,03	6,7	11,4	79		9,0	10,9	II
		B _{2t}	10,7	2,30	0,13	4,90	18,0	10,5	10,5				
Sol sodique à struc- ture dégradée ; à horizon B à struc- ture prismatique	Vallée Oua Méné Nelle Calédonie	A	7,65	7,03	0,27	0,3	15,25	21,65	70,4	1,1	1,4		DENIS ET MERKY 1979
		B	0,56	17,8	0,07	3,66	22,1	26,7	26,7				

Tableau 13-C.2 : Complexe absorbant de sols de régions à climat tropical à longue saison sèche ou à climat méditerranéen.
Les chiffres de Ca à CEC sont en mē/100g de sol
Les valeurs de V Ca/Mg Na/T sont des proportions.

	A				B			
	0,005N	0,05N	0,25N	1,N	0,005N	0,05N	0,25N	1,N
Ca ²⁺	6,62	5,26	3,38	2,52	5,28	5,00	2,86	1,84
Mg ²⁺	5,31	4,35	2,56	1,93	4,18	4,12	2,36	1,79
K ⁺	2,06	4,44	9,06	11,70	2,00	4,40	7,48	10,74
H ⁺	14,01	13,95	13,00	12,05	14,64	12,48	13,30	11,63
TOTAL	13,99	14,05	15,00	15,95	11,36	13,52	12,70	14,37

Tableau 13-D : Quantités retenues par deux sols après *percolation* par une solution contenant 4 cations en quantités égales. MELSTED et BRAY, 1947.

Fig.13-1 : Répartition des charges d'après GOUY-CHAPMAN
(in UEHARA-GILLMAN, 1980)

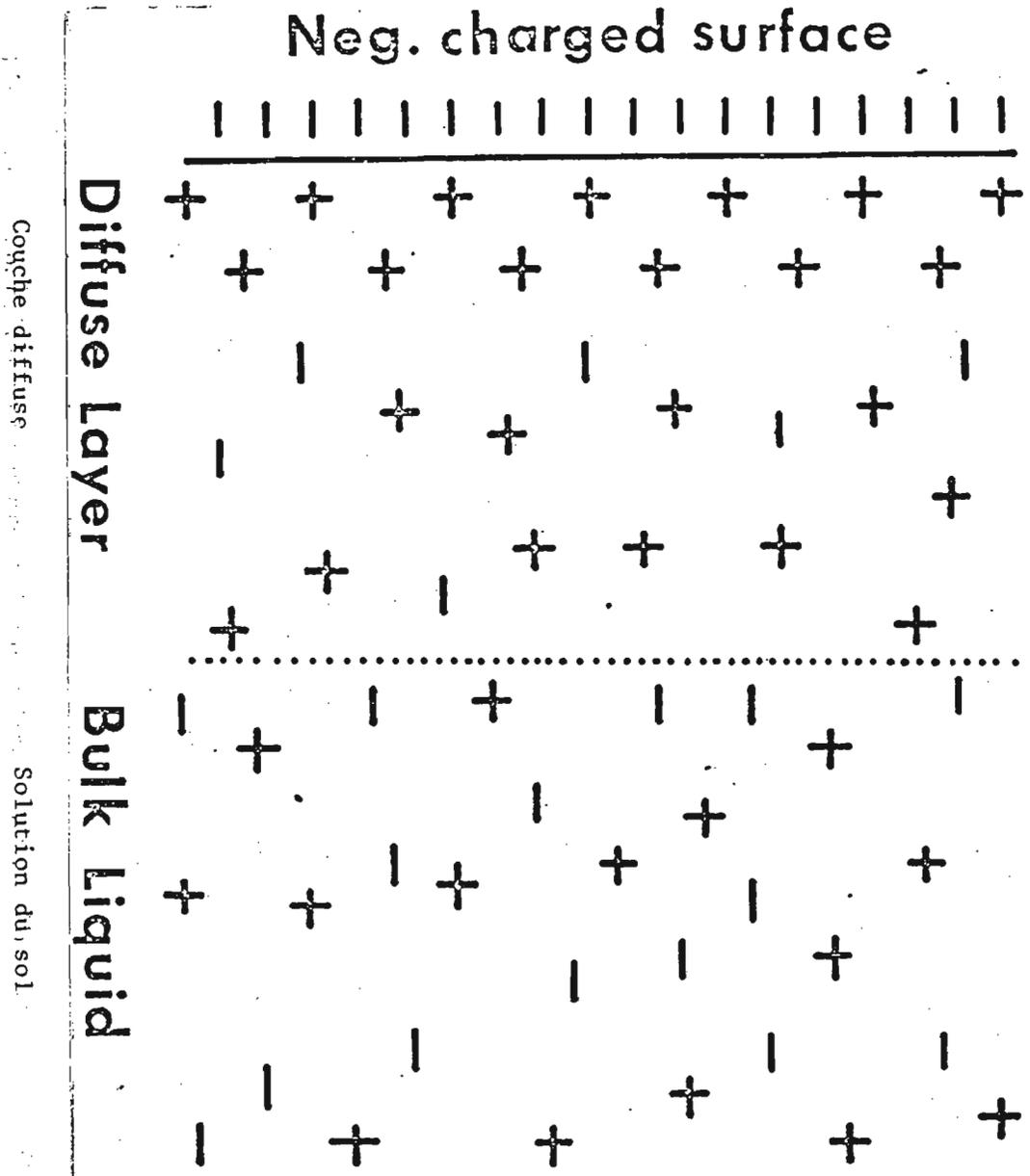
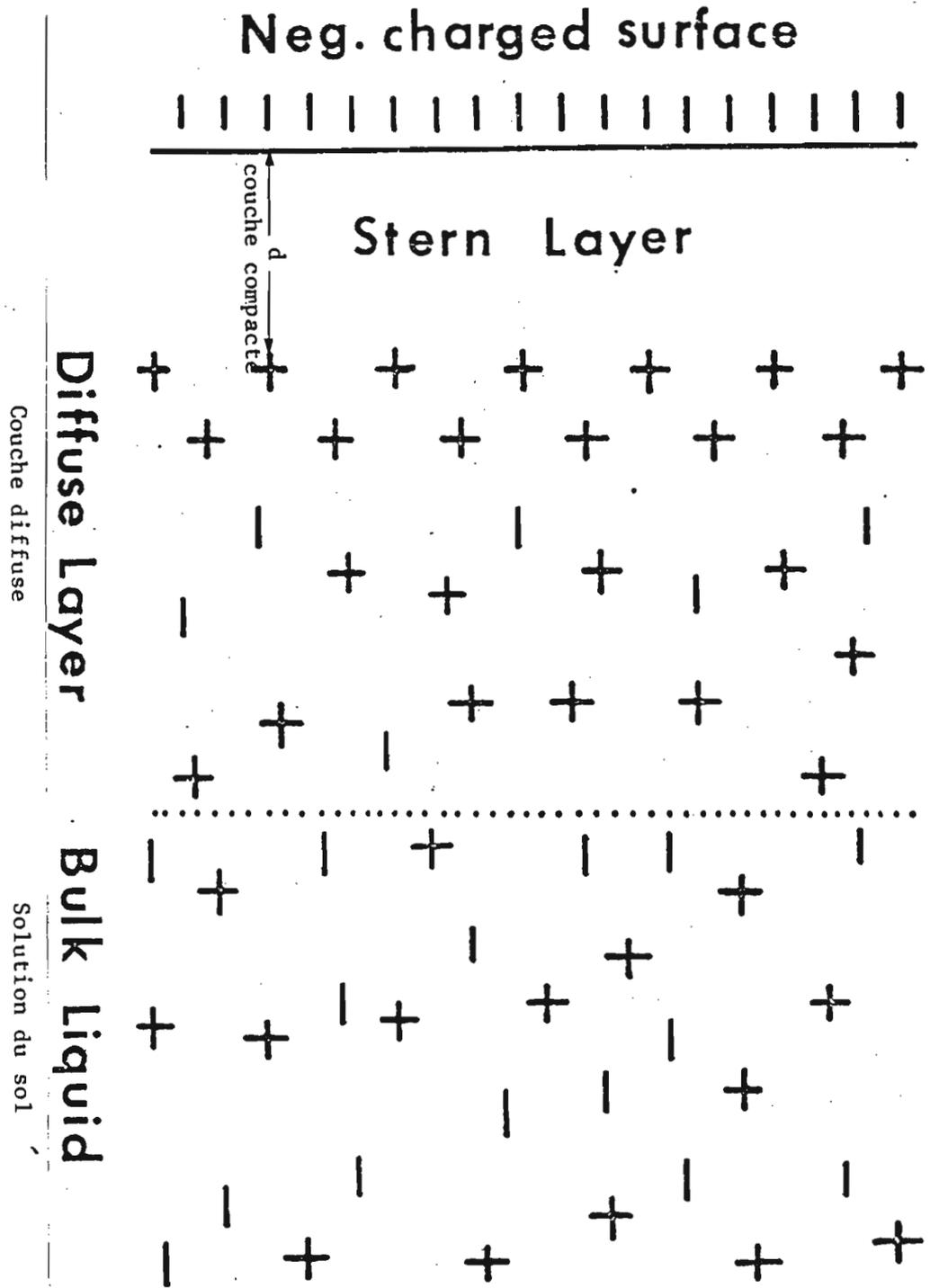


Fig.13.2 : Répartition des charges d'après STERN
(in UEHARA-GILLMAN, 1980)



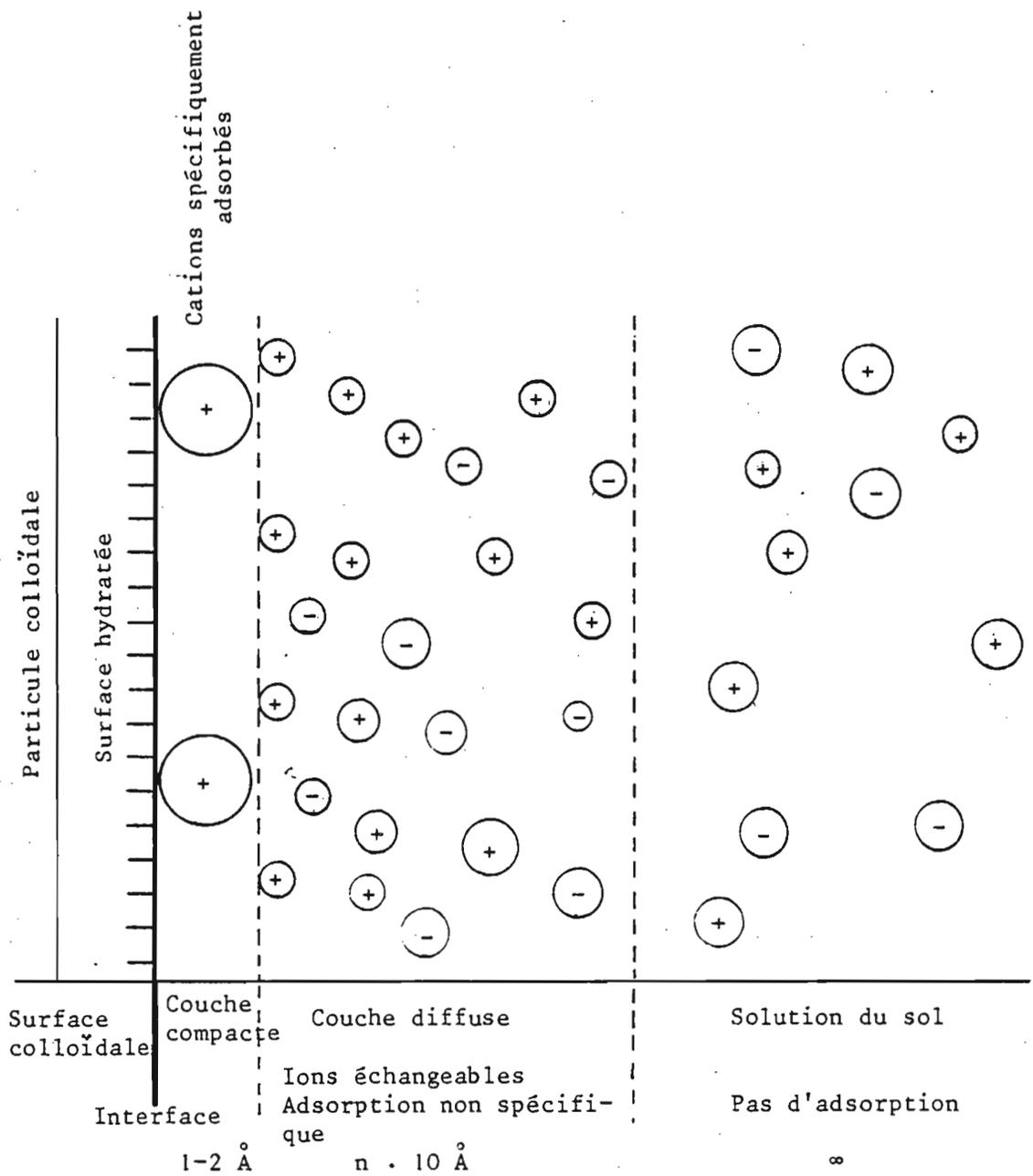


Fig.13-3 : Distribution des charges, modèle GOUY-CHAPMAN-STERN d'après PIERI, 1975.

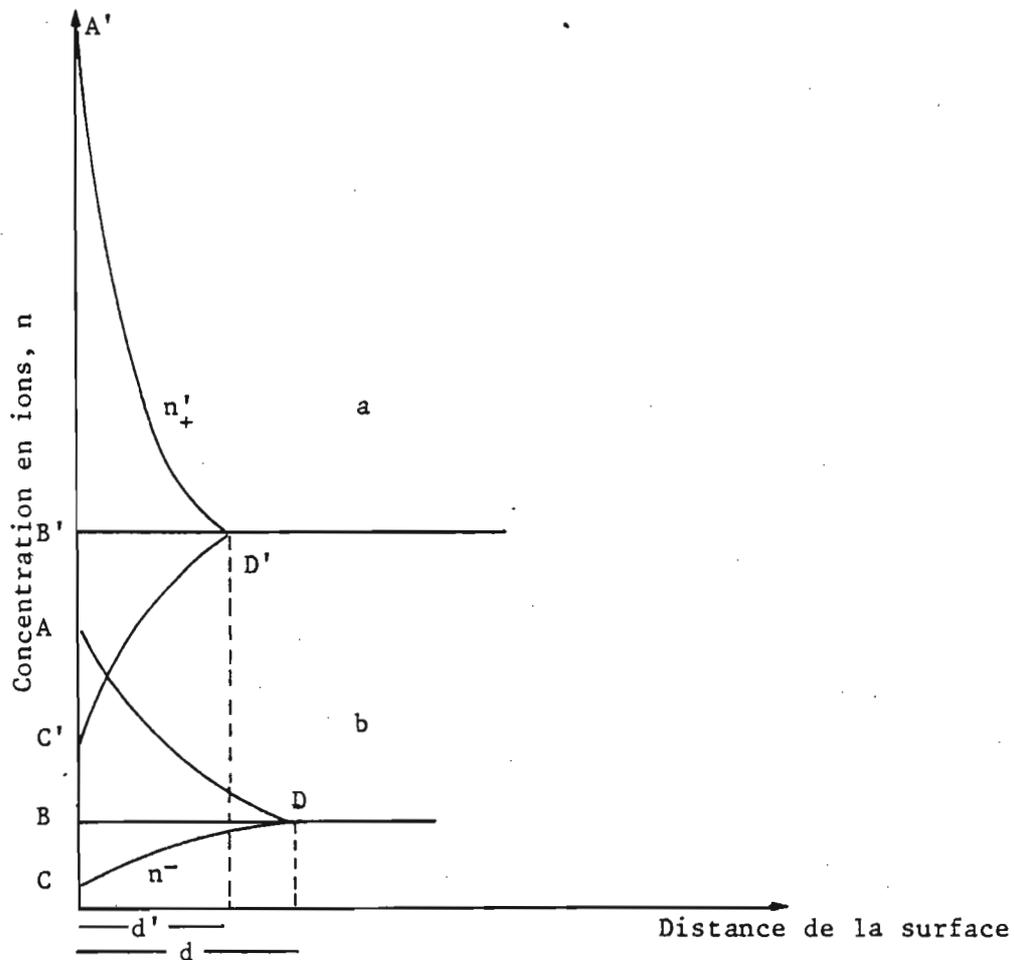
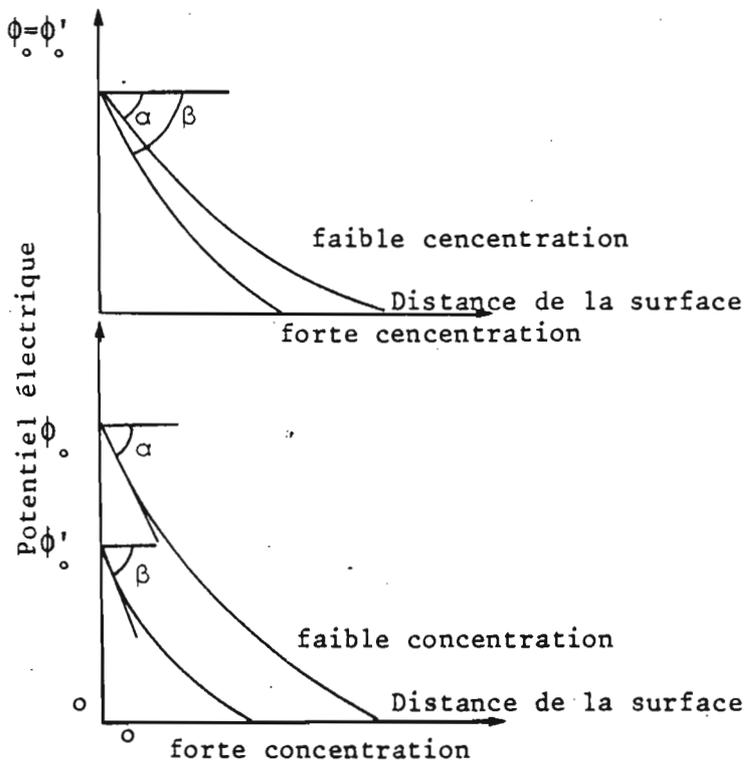


Fig.13-4 : Concentration des ions en fonction de la distance de la surface



a. potentiel de surface constant

b. charge de surface constante

Fig.13-5 : Distribution du potentiel électrique de la D C D à deux concentratio

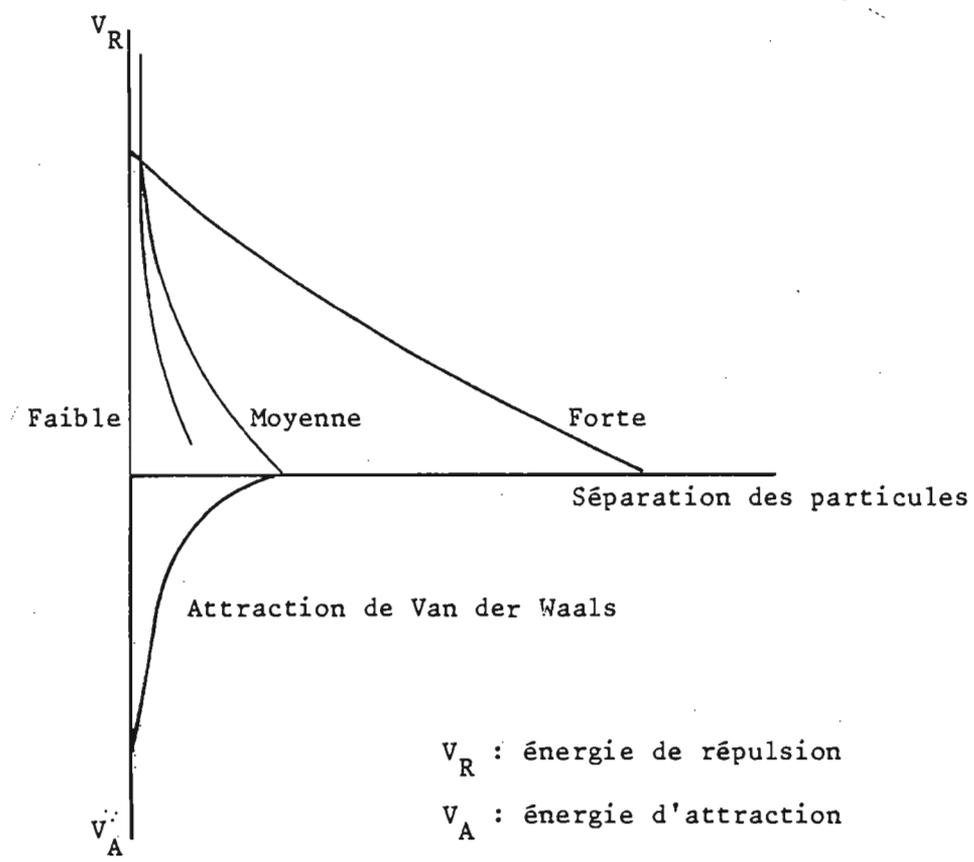


Fig. 13-6 : Energie de répulsion et d'attraction en fonction de la séparation des particules.

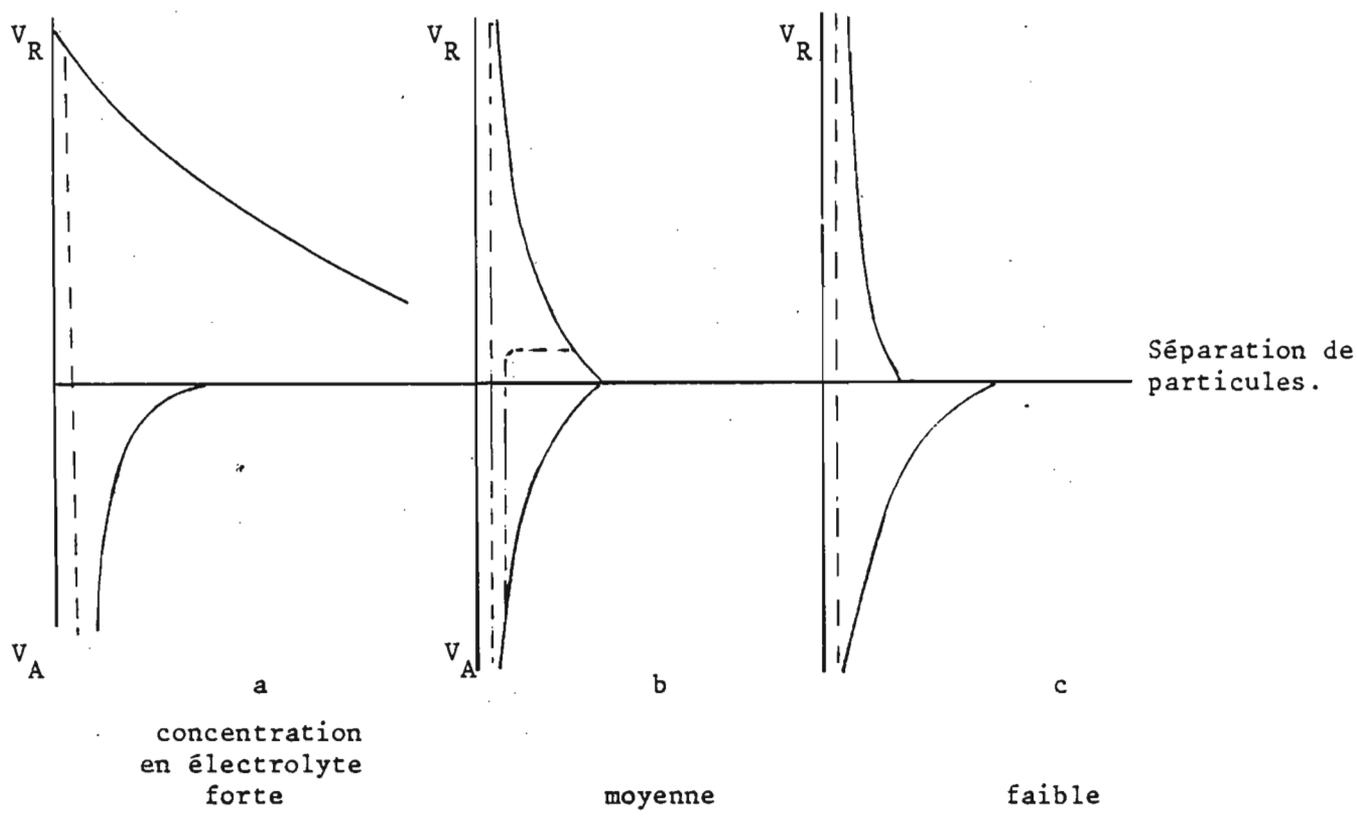


Fig. 13-7 : Energie résultante en fonction de la séparation des particules.

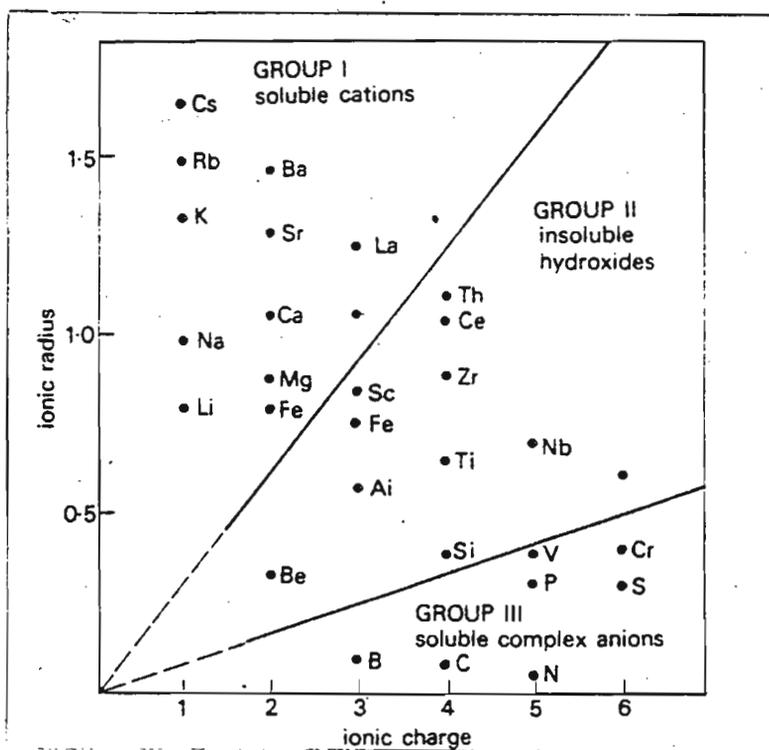


Fig.13-8 : Potentiel ionique des éléments

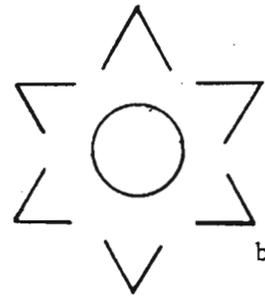
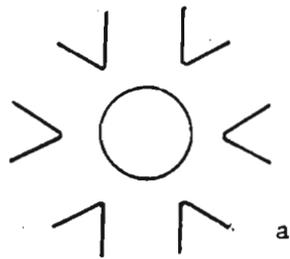


Fig.13-9 : a. Un cation entouré de 6 molécules d'eau attire les oxygènes et repousse les hydrogènes.
 b. Un anion entouré de 6 molécules d'eau attire les hydrogènes et repousse les oxygènes.

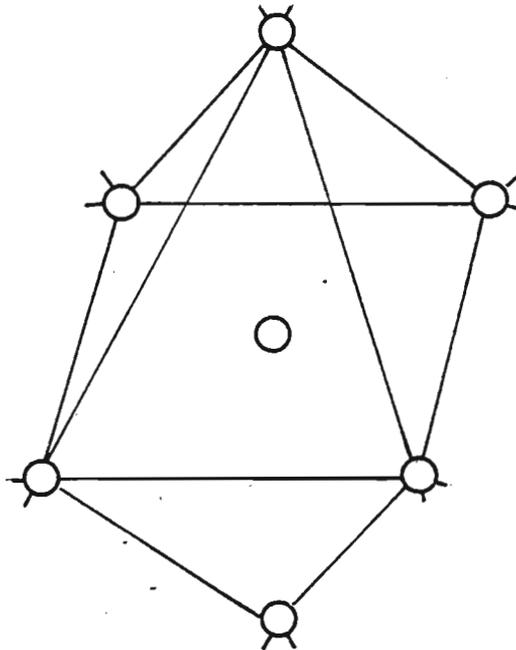


Fig.13-10: Un cation Fe^{3+} ou Al^{3+} , entouré de 6 molécules d'eau $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ est au centre d'un octaèdre dont les six sommets sont occupés par des oxygènes tandis que les hydrogènes sont repoussés vers l'extérieur.

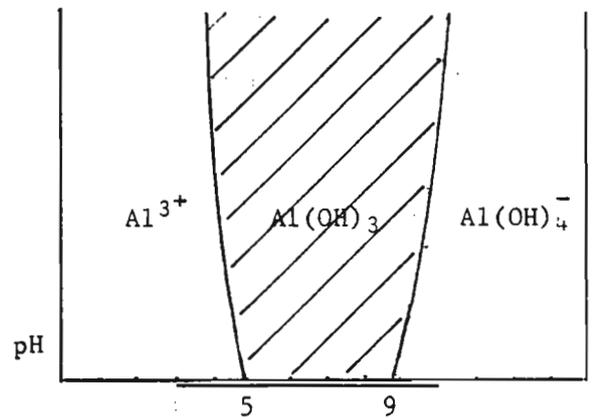
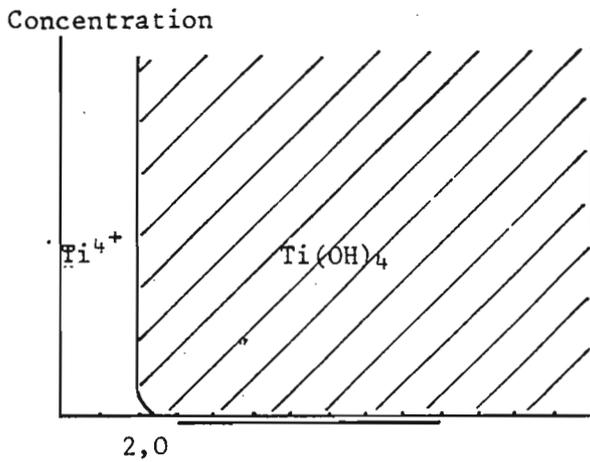
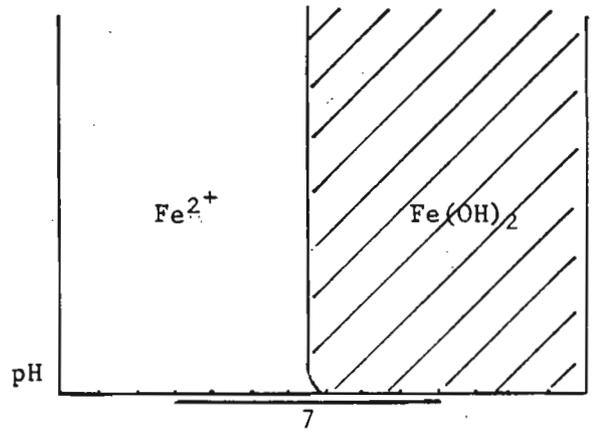
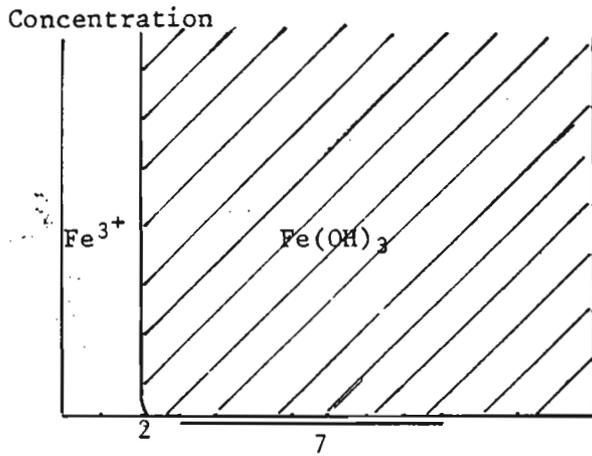
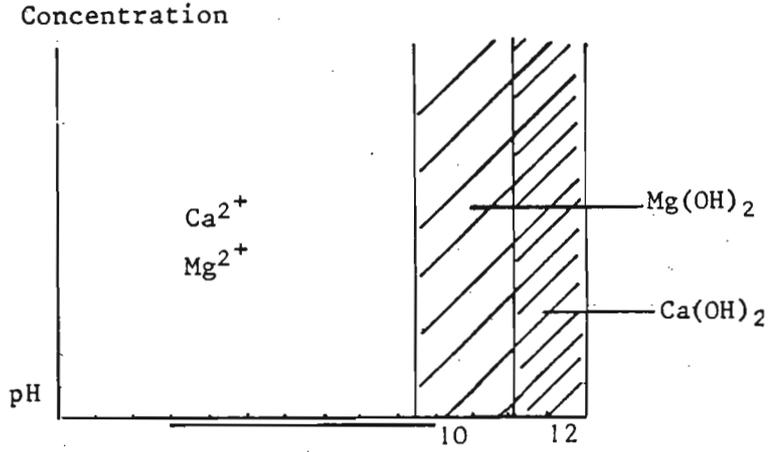
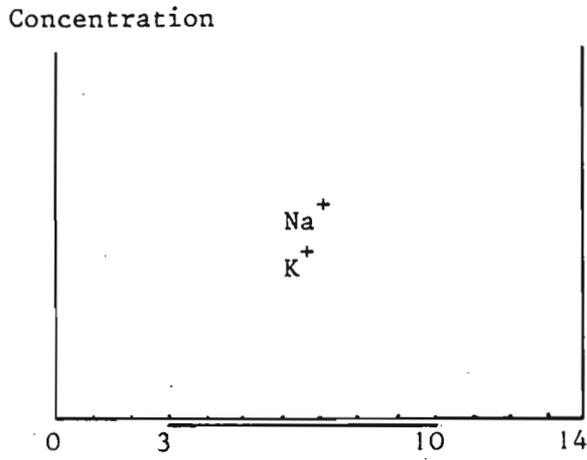


Fig.13-11: Zone de stabilité des ions usuels des sols.
De pH 3 à 10 : zone des pH du sol.

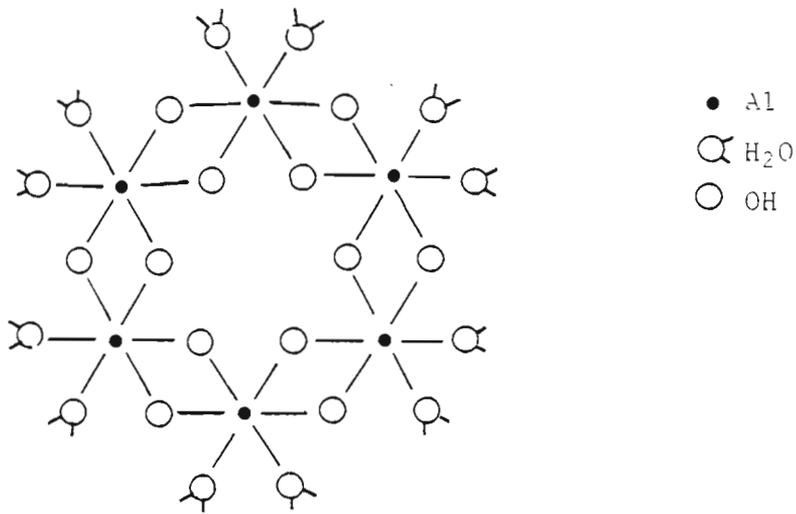


Fig.13-12 : Ions hydroxylés. Structure de Pa Ho Hsu et Rich.

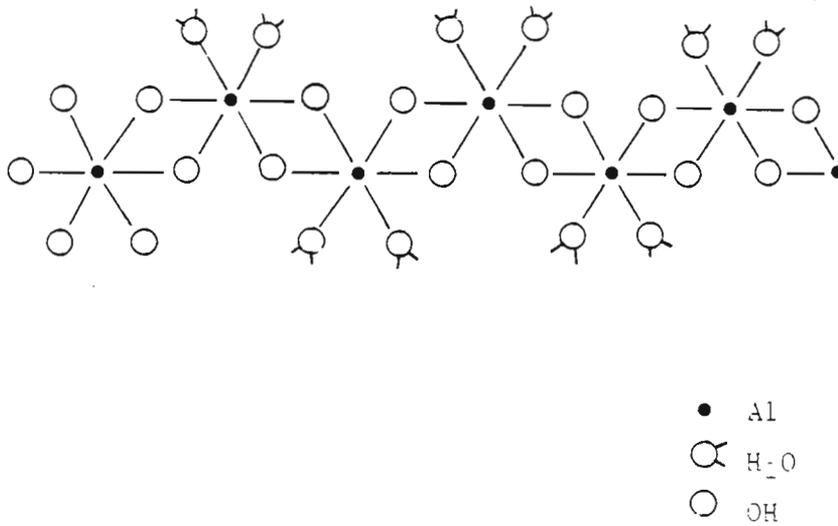


Fig. 13-13 : Ions hydroxylés. Structure Fripiat et Van Bosmans.

TROISIEME PARTIE

BIBLIOGRAPHIE

- ALEXIADES (A.A.), POLYZOULOS (N.A.), KORDXENIDES (A.S.), AXARIS (G.S.),
1973 - High trioctahedral vermiculite content in the sand, silt
and clay fractions of a gray brown podzolic soil in Greece.
Soil Sci., 116, pp. 363-375.
- ALLEGRE (C.J.), MICHARD (G.), 1973 - Introduction à la géochimie.
P.U.F. Paris, 220 p.
- ANDERSON (C.A.), 1964 - High calcium lime or dolomite ?
Citrus and vegetable Mag., pp. 18-19.
- AOMINE (S.), 1961 - A review of research on redox potentials of paddy
soils of Japan.
Soil Sci., 94, pp. 6-13.
- AUDUBERT (R.), QUINTIN (M.), 1942 - Electrochimie, les principes.
P.U.F. Paris, 368 p.
- BARBER (R.G.), ROWELL (D.L.), 1972 - Charge distribution and the cation
exchange capacity of iron-rich kaolinitic soils.
J. Soil Sci., 23, pp. 135-146.
- BARTICELIC (E.), GONZALEZ (M.S.), AOMINE (S.), 1976 - Cation exchange
capacity of the sand fraction of some chilean soils.
Soil Sci. Plant Nutr., 22, 3, pp. 247-255.
- BLOOMFIELD (C.), 1951 - Experiment of the mechanism of gley formation.
J. Soil Sci., 2, pp. 196-211.
- BLOOMFIELD (C.), 1952 - The distribution of iron and aluminium oxides
in gley soils.
J. Soil Sci., 3, pp. 167-171.

- BLOOMFIELD (C.), 1955 - Leaf leachates as a factor in pedogenesis.
J. Sci. Food. Agric., 6, pp. 641-651.
- BLOOMFIELD (C.), 1956 - The solution-reduction of ferric oxide by aqueous leaf extracts. The role of certain constituents of the extracts.
C.R. VIe Internat. Soil Cong. (Paris), B, pp. 427-433.
- BOAWN (L.C.), 1973 - Comparison of zinc sulfate and zinc EDTA as zinc fertilizer sources.
Proc. Soil Sci. Soc. Am., 37, pp. 111-115.
- BOER (G.J. de), REISENAUER (H.M), 1973 - DTPA as an extractant of available soil iron.
Comm. Soil Sci. Plant. an., 4, 2, pp. 121-128.
- BOHN (H.L.), 1971 - Redox potentials.
Soil Sci., 112, pp. 39-45.
- BOLT (G.H.), BRUGGENWERT (M.G.M.), 1976 - Soil chemistry. A. Basic elements.
Elsevier, Amsterdam, 281 p.
- BOLT (G.H.) Ed., 1979 - Soil chemistry. B. Physico-chemical models.
Elsevier, Amsterdam, 479 p.
- BOYER (J.), 1970 - Essai de synthèse des connaissances acquises sur les facteurs de fertilité des sols en Afrique intertropicale francophone.
Comité des Sols tropicaux, Londres, 8-12 Juin. Miméo, 174 p., (cf. Chap. VI).
- BOYER (J.), 1973 - Comportement du potassium dans les sols tropicaux cultivés.
C.R. 10° Colloque Inst. Internat. Potasse (Abidjan), pp. 83-102.
- BRADFIELD (R.), ALLISON (W.B.), 1933 - Criteria of base saturation in soils.
Int. Soc. Soil Sci. Trans. Comm. II (Copenhague).
- BREEUSMA (A.), LYKLEMA (J.), 1971 - Interfacial electrochemistry of hematite (α Fe₂O₃).
Dis. Faraday Soc., 52, pp. 324-332.
- BRUCKERT (S.), 1970 - Influence des composés organiques solubles sur la pédogenèse en milieu acide.
Thèse Nancy, Ann. Agron., 21, 4, pp. 421-457 et 21, 6, pp.725-757.

- BUBENICEK (L.), 1964 - L'oxydo-réduction en sédimentologie.
Bull. BRGM (Paris), 4, pp. 1-36.
- CAILLERE (S.), HENIN (S.), 1964 - La minéralogie des argiles.
Masson, Paris, 355 p.
- CHAMINADE (R.), 1936 - La rétrogradation du potassium.
Ann. Agron., 6, pp. 818-830.
- CHAPMAN (D.L.), 1913 - A contribution to the theory of electrocapil-
larity.
Phil. Mag. 25, pp. 475-481.
- CHARLOT (G.), 1957 - L'analyse qualitative et les réactions en solution.
Masson, Paris, 368 p.
- CHAUVEL (A.), 1975 - Recherches sur les transformations des sols dans
la zone à saisons contrastées. Evolution et réorganisation
des sols rouges en Moyenne Casamance.
Trav. Doc. ORSTOM, N° 62, 543 p.
- COLEMAN (N.T.), THOMAS (G.W.), 1967 - The basic chemistry of soil
acidity. In Pearson and Adams F. (Edit.). Soil acidity
and liming.
Am. Soc. Agron. Madison Wisc., pp. 1-41.
- CREMERS (A.), 1972 - Chemical and physico-chemical aspects of soil
and clay acidity.
Agricultura, 20, 2, pp. 105-123.
- CURTIN (D.), SMILLIE (G.W.), 1979 - Origin of pH dependant cation
exchange capacities of irish soil clays.
Geoderma, 22, pp. 213-224.
- DAIKUHARA (G.), 1914 - Uber saure Mineralböden.
In Bull. Imp. Centr. Agric. Exp. Station (Japan) ; 2, 1,
pp. 1-41.
- DAUBREE (A.), 1879 - Etudes synthétiques de géologie expérimentale.
Paris, Dunod.

- DELONG (W.A.), SCHNITZER (M.), 1955 - Investigations on the mobilization and transport of iron in forested soils. I, the capacity of leaf extracts and leachates to react with iron. Proc. Soil Sci. Soc. Am., 19, pp. 360-363.
- DEMOLON (A.), 1944 - Principes d'agronomie. T.1. La dynamique du sol. Dunod, Paris, 387 p.
- DEMOLON (A.), LEROUX (D.), 1933 - Guide pour l'étude expérimentale du sol. Gauthier-Villars, Paris, 214 p.
- DIXON (J.B.) et al. (Edit.), 1977 - Minerals in soil environments. Soil Sci. Soc. Am. Madison Wisc., 948 p.
- DUCHAUFOUR (Ph.), SOUCHIER (B.), 1977 - Pédologie. 1. Pédogenèse et classification. Masson, Paris, 477 p.
- DUPUIS (T.), JAMBU (P.), DUPUIS (J.), 1970 - Sur les formes de liaisons entre le fer et les acides fulviques dans les sols hydromorphes. C.R. Acad. Sci. (Paris), 270, pp. 2264-2267.
- DYANAND (S.), SINHA (M.K.), 1979 - Kinetics of Fe EDTA réactions in calcareous soils. Soil Sci., 127, 4, pp. 202-210.
- FEY (M.V.), LE ROUX (J.), 1976 - Electric charges on sesquioxidic soil clays. Soil Sci. Soc. Am. J. 40, pp. 359-364.
- FICINI (J.), LUMBROSO-BADER (N.), DEPEZAY (J.C.), 1969 - Thermodynamique, équilibres chimiques. Hermann, Paris, 177 p.
- FIELDER (M.), SWINDALE (L.D.), RICHARDSON (J.P.), 1952 - Relation of colloidal hydrous oxides to the high cation exchange capacity of some tropical soils of the Cook Islands. Soil Sci., 74, pp. 197-205.
- FOX (R.L.), 1974 - Examples of cation and anion adsorption by soils of tropical America. Trop. Agric. (Trinidad), 51, pp. 200-210.

- FRÍPIAT (J.J.), HERBILLON (A.), 1971 - Formation and transformation of clay minerals in tropical soils. Nat. Res. XI, Soils and tropical weathering.
Proc. Bandung symposium. Unesco, Paris, pp. 15-24.
- FRITZ (B.), 1975 - Etude thermodynamique et simulation des réactions entre minéraux et solutions. Application à la géochimie des altérations et des eaux continentales.
Sciences géologiques. U.L.P. Strasbourg. Mém. 41, 152 p.
- GALLEZ (A.), JUO (A.S.R.), HERBILLON (A.J.), 1976 - Surface and charge characteristics of selected soils in the Tropics.
Soil Sci. Soc. Am. J. 40, pp. 601-608.
- GARRELS (R.M.), CHRIST (C.L.), 1967 - Equilibres des minéraux et de leurs solutions aqueuses.
Gauthier-Villars, Paris, 335 p.
- GAST (R.), 1977 - Surface and colloid chemistry; in Dixon et al. Minerals in soil environments.
Soil Sci. Soc. Am. Madison, Wisc., pp.27-72.
- GASTUCHE (M.C.), HERBILLON (A.J.), 1962 - Etude des gels d'alumine ; cristallisation en milieu désionisé.
Bull. Soc. Chim. Fr. 7, pp. 1404-1412.
- GEBHARDT (H.), COLEMAN (N.T.), 1974 - Anion absorption by allophanic tropical soils. I Chloride, II Sulfate, III Phosphate adsorption.
Soil Sci. Soc. Am. Proc. 38, pp. 255-265.
- GEDROIZ (K.K.), 1918-1919 - Contribution to our knowledge of the adsorptive power of the soil rapidity of absorption, capacity of absorption, energy of absorption and exchange (Traduct. Waksman).
Zh. Opytn. Agron., 19, pp. 269-322.; 20, pp. 31-58.
- GESSNER (H.), 1936 - L'analyse mécanique.
Dunod, Paris, 270 p.
- GILLMAN (G.P.), BELL (L.C.), 1976 - Surface charge characteristics of six weathered soils from Tropical North Queensland.
Austr. J. Soil Res., 14, pp. 351-360.
- GONZALEZ (O.C.), GOEKE (F.R.), SCHALSA (B.E.), 1972 - The effect of synthetic chelators on micro nutrient availability in two chilean soils.
Agrochimica, 16, 4-5, pp. 387-390.

- HARWELL (B.L.), PEMBER (F.R.), 1918 - Aluminium as a factor influencing the effect of acid soils on different crops.
J. Am. Soc. Agron., 10, pp. 45-57.
- HELGESON (H.C.), 1968 - Evaluation of irreversible reactions in geochemical processes involving minerals in aqueous solutions.
I. Thermodynamic relations.
Geochim. Cosmoch. Acta, 32, pp. 853-877.
- HELGESON (H.C.), 1969 - Thermodynamic of hydrothermal systems at elevated temperatures and pressures.
J. Am. Sci., 267, pp. 724-804.
- HELLING (C.S.), CHESTERS (A.), COREY (R.B.), 1964 - Contribution of organic matter and clay to soil cation exchange capacity as affected by the pH of the saturating solution.
Soil Sci. Soc. Am. Proc., 28, pp. 517-520.
- HEM (J.D.), CROPPER (W.H.), 1959 - Survey of ferrous-ferric chemical equilibria and redox potentials.
U.S. Geologic Survey Water Supply Paper. 1459A, pp. 1-31.
- HENDERSHOT (W.H.), LAVKULITCH (L.M.), 1978 - The use of the zero point charge (ZPC) to assess pedogenic development.
Soil Sci. Am. J., pp. 468-472.
- HENDERSHOT (W.H.), LAVKULTICH (L.M.), 1979 - The effect of sodium chloride saturation and organic matter removal on the value of the zero point of charge.
Soil Sci., 128, 3, pp. 136-141.
- HISSINK (D.J.), 1924 - Base exchange in soils.
General views. Trans. Faraday soc., 20, pp. 551-566.
- HOLMES (R.S.), BROWN (J.C.), 1955 - Chelates as correctors for chlorosis.
Soil Sci., pp. 167-180.
- JIRGENSONS (B.), STRAUMANIS (M.E.), 1967 - A short textbook of colloid chemistry.
Pergamon Press. Oxford, New York, Paris, 500 p.
- JOFFE (J.S.), KUNIN (R.), 1944 - Mechanical separates and their fractions in the soil profile. II The cation exchange properties and pedogenic implications.
Soil Sci. Soc. Am. Proc., 8, pp. 384-387.

- JOHNSON (S.W.), 1859 - On some points of agricultural science.
Am. J. Sci. Arts, 2, 28, pp. 71-85.
- JOHNSON (G.W.), YOUNG (R.A.), 1973 - Evaluation of EDDHA as an extractant and analytical reagent for assessing the iron status of soils.
Soil Sci., 115, 1, pp. 11-17.
- KANEHIRA (J.), SHERMAN (G.D.), 1956 - Effect of dehydration-rehydration on cation exchange capacity of Hawaiian soils.
Soil Sci. Soc. Am. Proc., 26, pp. 341-344.
- KELLEY (W.P.), 1944 - Mattson's papers on "the laws of colloidal behaviour". Review and comments.
Soil Sci., 56, pp. 443-456.
- KELLEY (W.P.), 1951 - Alkali soils. A.S.C. monograph III.
Rheinhold Pub., New York.
- KELLEY (W.P.), 1964 - Review of investigations on cation exchange and semi-arid soils.
Soil Sci., 97, pp. 80-88.
- KENG (J.C.W.), UEHARA (G.), 1974 - Chemistry, mineralogy and taxonomy of oxisols and ultisols.
Proc. Soil Crop Sci. Soc. Fla. 33, pp. 119-126.
- KENNEDY (G.C.), 1959 - Phase relation in the system $Al_2O_3-H_2O$ at high temperatures and pressures.
Am. J. Sci., 257, pp.563-573.
- KITTRICK (J.A.), 1977 - Mineral equilibria and the soil system. In Dixon et al. Ed. "Minerals in soil environments".
Soil Sci. Soc., Am., 948 p.
- KOUHESTANI (E.), 1966 - Contribution à l'étude des ions alcalins et alcalino-terreux sur quelques propriétés physiques du sol et en particulier sur sa structure.
Thèse Fac. Sci. Paris, 59 p. mult.
- LOSSAINT (P.), 1959 - Etude expérimentale de la mobilisation du fer sous l'influence de litières forestières.
Ann. Agron., 10, pp. 369-414.

- MALCOM (R.L.), Mc CRACKEN (R.J.), 1968 - Canopy drip, a source of mobile soil organic matter for mobilization of iron and aluminium. Soil Sci. Soc. Am. Proc., 32, pp.834-838.
- MARSHALL (C.E.), 1949 - The colloid chemistry of the silicate minerals Agronomy, Vol. 1. Academic Press. New York, 195 p.
- MARSHALL (C.E.), 1977 - The physical chemistry and mineralogy of soils. II. Soils in place. Wiley Interscience Publ., New York, 313 p.
- MARTINI (J.A.), 1970 - Allocation of cations exchange capacity to soil fractions in seven surface soils of Panama and the cation exchange factor as a weathering index. Soil Sci., 109, pp. 324-331.
- MATTSON (S.), 1926 - The relation between the electrokinetic behaviour and the base exchange capacity of soil colloids. J. Am. Soc. Agron., 18, pp. 458-512.
- MATTSON (S.), 1931 - The laws of colloidal behaviour. V. Ion adsorption and exchange. Soil Sci., 31, pp. 311-331.
- MATTSON (S.), 1932 - The laws of colloidal behaviour. IX. Amphoteric reactions and isoelectric weathering. Soil Sci., 34, pp. 209-240.
- MATTSON (S.), WICKLANDER (L.), 1940 - The laws of colloidal behaviour. XXIB. The amphoteric points, the pH, the Donnan equilibrium, experimental. Soil Sci., 49, pp. 135-151.
- Mc KENZIE (L.J.), ERICKSON (A.E.), 1954 - The use of redox potentials in the studies of soil genesis. Soil Sci. Soc. Am. Proc., 18, pp. 481-485.
- MEHLICH (A.), 1939 - The use of triethanolamine acetate-barium hydroxide buffer for the determination of some base exchange properties and lime requirement of soils. Soil Sci. Soc. Am. Proc., 3, pp. 162-166.
- MELSTED (S.W.), BRAY (R.H.), 1947 - Base exchange equilibrium in soils and other exchange materials. Soil Sci., 63, 3, pp. 209-225.

- MERKLE (F.G.), 1975 - Oxidation-reduction processes in soils. In Bear ed. "Chemistry of the soil". A.C.A. monograph. 126, Rheinhold Pub. New York, pp. 200-218.
- MORAIS (F.L.), PAGE (A.L.), LUND (L.J.), 1976 - The effect of pH, salt concentration and nature of electrolytes on the charge characteristics of brazilian tropical soils. Soil Sci. Soc. Am. J., 40, pp. 521-527.
- MOTT (C.J.B.), 1970 - Sorption of anions by soils; in "Sorption and transport processes in soils". Sci. monog. 37, 178 p. (pp. 40-53).
- MUXART (T.), BIROT (P.), 1977 - L'altération météorique des roches. Pub. Dept. Géographie, Paris, Sorbonne, 279 p.
- NAHON (D.), 1976 - Cuirasses ferrugineuses et encroûtements calcaires au Sénégal occidental et en Mauritanie. Systèmes évolutifs, structures, relais et coexistence. ULP, Strasbourg, Mém. 44, 232 p.
- PARFITT (R.L.), 1978 - Anion adsorption by soils and soil materials. Adv. in Agron., 30, pp. 1-43.
- PARKER (J.C.), ZELAZNY (L.W.), SAMPATH (S.), HARRIS (G.W.), 1979 - A critical evaluation of zero point of charge (ZPC) theory to soil systems. Soil Sci. Soc. Am. J., 43, pp. 668-673.
- PARKS (G.A.); de BRUYN (P.L.), 1962 - The zero point of charge of oxides. J. Phys. Chem., 66, pp. 967-973.
- PEDRO (G.), 1969 - Essai d'évaluation de la vitesse d'hydrolyse d'une kaolinite en conditions expérimentales "latéritiques". C.R. Acad. Sci. (Paris), D, 269, pp. 2517-2519.
- PEDRO (G.), BERRIER (J.), TESSIER (D.), 1970 - Recherches expérimentales sur l'altération "allitique" des argiles dioctaédriques de type kaolinite et illite. Bull. Group. Franç. Argiles, XXII, pp. 29-50.
- PEREZ-ESCOLAR (R.), LUGO-LOPEZ (M.A.), 1968 - Influence of the degree of clay mineral crystallization and free oxides on the cation exchange capacity of Catalina and Cialitos soils. J. Agric., Univ. Puerto Rico, 52, pp. 148-154.

- PERROTT (K.W.), 1977 - Surface charge characteristics of amorphous alumino-silicates.
Clays and clay minerals, 25, pp. 417-421.
- PIERI (C.), 1975 - Les propriétés électro-chimiques des colloïdes du sol et leurs conséquences agronomiques.
Miméo., 39 p.
- PIERI (C.), 1977 - Minéralogie et propriétés de surface de deux sols sableux du Sénégal.
Agron. Trop., XXXII, 4, pp. 339-351.
- PONNAMPERUMA (F.N.), CASTRO (R.U.), 1964 - Redox systems in submerged soils.
8th Internat. Soil Cong. (Bucharest), 8, III, pp. 379-386.
- PONNAMPERUMA (F.N.), LOY (T.A.), TIANCO (E.M.), 1967-1969 - Redox potential equilibria in soils.
Soil Sci. 103, pp. 374-382, 1967.
Soil Sci. 108, pp. 48-57, 1969.
- POUGET (M.), 1968 - Contribution à l'étude des croûtes et encroûtements gypseux de nappe dans le Sud tunisien.
Cah. ORSTOM, sér. Pédol. VI, 3-4, pp. 309-366.
- PRATT (P.F.), AWAYDO (R.), 1966 - Cation exchange characteristics of soils of Sao Paulo, Brazil.
IRI Res. Inst. Bull. 31.
- PRIGOGINE (M.), FRIPIAT (J.J.), 1971 - L'eau dite anormale ; thèse nouvelle sur sa genèse et sa nature.
Bull. Soc. Chim. Fr., 12, pp. 4291-4296.
- QUISPEL (A.), 1947 - Measurement of the oxidation-reduction potentials of normal and inundated soils.
Soil Sci., 63, PP. 265-276.
- RAND (B.), MELTON (I.E.), 1975 - Isoelectric point of edge surface of kaolinite.
Nature, (London), 257, pp. 214-215.

- RAVAILLE (M.), DIDIER (R.), 1975 - Chimie générale.
Baillière, Paris, 478 p.
- REITEMEIER (R.F.), 1951 - Soil potassium.
Adv. in Agron., III, pp. 113-164.
- RODIER (J.), 1971 - Analyse chimique et physico-chimique de l'eau.
Dunod, Paris, 700 p.
- RUELLAN (A.), DELETANG (J.), 1967 - Les phénomènes d'échange de cations et d'anions dans les sols.
Init. Doc. Techn., 5, ORSTOM, Paris, 123 p.
- RUFFIN (E.), 1832 - An essay on calcareous manures. (Harvard Library 1961).
J.W. Campbell, Virginia, USA.
- RUSSEL (J.M.R.), 1973 - Cation exchange capacity measurements of some non calcareous Rhodesian subsoils.
Rhod. J. Agric. Rés., 11, pp. 17-82.
- SATYANARAYANA (K.S.V.), DHIR (R.P.), KRISHNA MURTI (G.S.R.), 1971 - Cation-exchange capacity of specific gravity separates of sands and silts of basaltic Regur soils.
Soils and Fert., 34, p. 17.
- SAWHNEY (B.L.), FRINCK (C.R.), HILL (D.E.), 1970 - Components of pH dependant cation exchange capacity.
Soil Sci., 109, pp. 272-278.
- SAWHNEY (B.L.), NORRISH (K.), 1971 - pH dependant cation exchange capacity : minerals and soils of tropical regions.
Soil Sci., 112, pp. 213-215.
- SCHALSCHA (E.B.), GONZALEZ (C.), VERGARA (I.), 1965 - Effects of drying on volcanic ash soils of Chile.
Soil Sci. Soc. Am. Proc., 29, pp. 481-482.
- SCHNITZER (M.), DE LONG (W.A.), 1959 - Interaction of iron with rainfall leachates.
J. Soil Sci., 10, pp. 300-308.
- SIGMOND (A.A. J. de), 1926 - Contribution to the theory of the origin of alkali soils.
Soil Sci., 21, pp. 455-479.

- SCHOFIELD (R.K.), 1949 - Effect of pH on electric charges carried by clay particles.
J. Soil Sci., 1, pp. 1-8.
- STERN (O.), 1924 - Zur Theorie der elektrolytischen Doppelschicht.
Z. Elektrochem., 30, pp. 508-516.
- SWINDALE (L.D.), JACKSON (M.L.), 1956 - Genetic processes in some residual podzolised soils of New Zealand.
6th. Intern. Soil Cong. (Paris), E, pp. 233-239.
- TANADA (T.), 1952 - Certain properties of the inorganic colloidal fraction of Hawaiian soils.
J. Soil Sci., 2, pp. 83-96.
- THOMPSON (H.S.), 1850 - On the absorbent power of soils.
J. Roy. Agric. Soc. Engl., 11, pp. 68-74.
- THOMAS (G.W.), 1977 - Historical developments in soil chemistry : ion exchange.
Soil Sci. Soc. Am. J., 41, pp. 230-238.
- THOMAS (G.W.), SWOBODA (A.R.), 1962 - Cation exchange in kaolinite iron oxide system.
In Bradley Ed., Proc. 11th Nat. Conf. Clay Miner., Mc Millan, New York.
- TRUOG (E.), 1916 - Soil acidity.
J. Phys. Chem., 20, pp. 457-484.
- TSCHAPEK (M.), TCHEICHVILI (L.), WAZOWSKI (L.), 1974 - The point of zero charge (ZPC) of kaolinite and $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ mixtures.
Clay Miner., 10, pp. 219-229.
- UEHARA (G.), 1978 - Mineral chemical properties of oxisols.
Proc. Internat. Workshop on classification of soils with low activity clays, Mimeo. 13 p.
- UEHARA (G.), GILLMAN (G.), 1980 - The mineralogy, chemistry and physics of tropical soils with variable charge clays.
(Sous presse).
- UEHARA (G.), GILLMAN (G.P.), 1980 - Charge characteristics of soils with variable and permanent charge minerals. I. Theory, II. Experimental.
Soil Sci. Soc. Am. J., 44, pp. 250-255.

- UEHARA (G.), KENG (J.), 1975 - Management implications of soil mineralogy in Latin America.
In Bornemisza (Edit.), pp. 351-363.
- URBAIN (P.), 1967 - Géochimie et hydrogéologie des enveloppes aqueuses et des eaux thermo-minérales.
Blanchard, Paris, 115 p.
- VAN OLPHEN (H.), 1963 - An introduction to clay colloid chemistry.
Interscience, J. Wiley and Sons, New York, 318 p.
- VAN OLPHEN (H.), 1970 - Determination of surface areas of clays. Evaluation of methods. In "Surface area determination".
Everett et Otterwill Edit. Butterworth, London, 225 p.
- VAN RAIJ (B.), 1969 - Capacidade de troca de fracciones organicas e minerais do solos.
Bagrantia, 28, pp. 85-112.
- VAN RAIJ (B.), PEECH (M.), 1972 - Electro-chemical properties of some oxisols and alfisols of the tropics.
Soil Sci. Soc. Am. Proc., 36, pp. 587-593.
- VAN BEMMELEN (J.M.), 1877 - Das absorptions Vermögen der Ackererde
Landwirtschaft Vers. Sta., 21, pp. 135-191.
- VAN BEMMELEN (J.M.), 1888 - Die absorptions Verbindungen und das Absorptions Vermögen der Ackererde.
Landwirtschaft Vers. Sta., 35, pp. 69-136.
- VAN BREEMEN (N.), WIELEMAKER (W.G.), 1974 - Buffer intensities and equilibrium pH of minerals and soils. I. The contribution of minerals and aqueous carbonate to pH buffering. II. Theoretical and actual pH of minerals and soils.
Proc. Soil Sci. Soc. Am., 38, pp. 55-66.
- VIETCH (F.P.), 1904 - Comparison of methods for estimation of soil acidity.
J. Am. Chem. Soc., 26, pp. 637-662.
- VIZIER (J.F.), 1971 - Etude de l'état d'oxydo-réduction du sol et de ses conséquences sur la dynamique du fer dans les sols hydro-morphes.
Cah. ORSTOM, sér. Pédol., IX, 4, pp. 373-397.

- WAY (J.T.), 1850 - On the power of soils to absorb manure.
J. Roy. Soc. Agric. Engl., 11, pp. 313-379.
- WADA (K.), HARADA (Y.), 1971 - Effects of temperature on the measured cation exchange capacities of ando soils.
J. soil Sci., 22, pp. 109-117.
- WRIGHT (E.H.M.), FAWTY (M.N.), 1971 - Physical and physico-chemical characteristics of some Sierra Leone soils.
Sols Afric., 16, pp. 5-30.
- YOPPS (J.A.), FURSTENAU (D.W.), 1964 - The zero point of charge of α -alumina.
J. Coll. Chem., 19, pp. 61-71.

I. INDEX

A	
Acide	9.8
Acide citrique	9.31
Acide de Brönsted	9.8
Acide de Lewis	9.10
Acide protocatéchique	9.32
Acide tartrique	9.31
Acide carbonique et pH	9.14
Acides (comparaison des)	9.9
Acidité du sol	9.15
Activité (coefficient d')	III.3
Activité de l'argile	12.6
Action de masse (loi)	III.7
Adsorption des anions	13.25
Aluminium échangeable	9.15-13.20
Anhydrite	10.5
Anion	13.25
Aquo-complexe	10.3
B	
Bassanite	10.5
Besoin en chaux	9.16
Blocage des sites d'échange	12.15
C	
Calcium (ion)	13.14
Capacité d'échange	12.2
Capacité d'échange cations	12.2
Capacité d'échange anions	12.2
Capacité et activité de l'argile	12.16
Capacité et classification des sols	12.16
Capacité et conséquences agronomiques	12.18
Capacité (évaluation de la)	12.9
Capacité (facteurs affectant la)	12.15
Carbonate de magnésium	10.5
Carbonates de sodium	10.5
Carbonates et réaction	9.14
Cations échangeables	13.13
Charges (chap.12)	
Charges (caractérisation des)	12.7
Charges (compensation des)	13.2
Charges dépendantes du pH	12.5
Charges mélange de charges	12.13
Charges négatives	12.3
Charges nettes	
Charges positives	12.3
Charges permanentes	12.3
Charges (origine des)	12.3
Charges (variations des)	12.11
Chélates	9.30
Chélatante (substance)	9.34
Chéluviation	9.35
Chlorose ferrique	9.33
Chlorure de sodium	10.8
Chromate d'argent	10.10
Chute des particules	11.6
Coefficient d'activité	III.4
Colloïdal	11.3
Colloïde	11.2 et suiv.
Complexes	9.30
Composé liquide	III.2
Composé solide	III.2
Constante d'équilibre	III.7.8-10.9

III, I.2

Constante diélectrique	9.4
Couche diffuse	13.2-3.
Couche compacte de Stern	13.2-3.
Couple donneur-accepteur	9.31

D

DEBYE-HÜCKEL (loi de)	III.4-10.13
Densité de charge	12.9-10
Déshydratation des sols	12.15
Deutérium	9.3
Dialyse	11.6
Dipyrridyle	9.31
Dispersion	11.6
Dissolution	10.7
Dissolution de produits ioniques	10.8
Dissolution de produits non ioniques	10.7
Dissociation de l'eau	9.5-9.6
Double couche diffuse	13.23-4-5
D.T.P.A.	9.32

E

Eau	9.3 et suiv.
Eau adsorbée	9.6
Eau anormale	9.6
Eau lourde	9.3
Eau de nappe	9.4
Eau de pluie	9.4
Eau pure	9.3
Eau naturelle	9.4
Eau (dissociation de l')	9.5
Eau (stabilité de l')	9.26
Eau oxydante	9.19
Eau réductrice	9.19
E.D.T.A.	9.31
Echangeabilité des cations	13.13-13.22
Echangeabilité des anions	13.25
Echangeables (ions)	13.13

E.D.D.H.A	9.32
Effet ion commun	10.12
Effet sel	10.13
Electrophorèse	11.5
Energie libre standard de formation	III.8
Energie libre standard de réaction	III.8
Espèce dissoute	III.2
Etat colloïdal	11.10
Etat standard	III.2

F

Fer (oxydo-réduction du)	9.21
Floc	11.4
Floculation	11.7 à 11.9
Force ionique	III.4
Force de répulsion et attraction	13.5

G

Gallique (acide)	9.34
Gaz carbonique et pH	9.13
Gaz parfait	III.2
Gel	11.4
Gypse	10.5

H

Halloysite	10.6
Hémoglobine	9.30
Henry (loi de)	10.16
Hexameta-phosphate de sodium	11.9
Hydratation	10.3 et suiv.
Hydratation des ions	10.3
Hydratation des minéraux argileux	10.45

III.I.3

Hydratation des oxydes et hydroxydes	10.4	M	
Hydratation des sels	10.4-5	Magnésium (ion)	13.16
Hydrogène (ion)	13.8	Mélange (de charges)	12.13
Hydrolyse	10.19	Micelle	11.4
Hydronium	13.10	Migration des particules	11.1
Hydrophile	11.4	Molalité	III.5
Hydrophobe	11.5		
Hydroxydes d'aluminium			
solubilité	10.11		
stabilité	10.4	N	
Hydroxydes de fer			
solubilité	10.11	Natron	10.5
stabilité	9.27	Nernst (loi de)	9.20
		Nernst (application aux sols)	9.24
I		Nesquehonite	10.5
Ions	13.4 et suiv.		
Ions basiques	13.11	O	
Ions (caractéristiques des)	13.6		
Ions communs	10.12	Ortho-phénanthroline	9.31
Ions (dimensions des)	13.7-8	Oxine	9.31
Ions échangeables	12.2	Oxydation	9.28
Ions compensateurs	13.2	Oxydo-réduction	9.18-19
Ions (hydratation des)	13.9-13.50		
Ions hydroxylés	13.10-11		
Ions peptisants	11.5	P	
Ions (rayons des)	13.8		
Ions (stabilité des)	13.10	Particules (chute des)	11.6
		Peptisation	11.3-5-9
		pH, ΔpH	9.
K		pH _o	12.8, 11
Kamprath (formule de)	13.8	Point de charge zéro	12.8
		Point de titration zéro	12.8
		Point isoélectrique	12.8
		Point triple	9.4
L		Polyphénols	9.34
Landsfordite	10.5	Potassium (ion)	13.17
Liquide polaire	9.3	Potentiel ionique	13.9
Loi d'action de masse	111.5.7	Potentiel normal	9.21
Lyophilisation	9.4	Potentiel d'oxydation	9.21-22
		Potentiel d'oxydo- réduction	9.20-21

III.I.4

Potentiel électrique	13.5	T	
Pouvoir tampon	9.17		
Produit de solubilité	10.9	Tannins	11.9
Protium	9.3	Thénardite	10.5
Pyrogallol	9.34	Tritium	9.3
Pyrocatechol	9.34	Tyndall (effet)	11.2

R

Rapport sol/eau	9.15
Réaction des sols	9.12 et suiv.
Redox (potentiel)	9.20
Réducteur, réduction	9.18-19
Réduction de Fe^{3+} en Fe^{2+}	9.18 et suiv.
Réduction des sulfates	9.28
Réduction dans les sols	9.29
Réhydratation des sols	12.16

U

Ultramicroscopie	11.2
Ultrafiltration	11.6

Z

Zéolite	10.6
---------	------

S

Sel (effet)	10.13
Séquestrant	9.33
Smectite	10.6
Sodium (ion)	13.9
"Sol"	11.45
Solubilité	10.
Solubilité (modification de la)	10.12
Solubilité (mesure de)	10.14-15
Solubilité d'un gaz dans l'eau	10.16
Solubilité de composés moléculaires	10.18
Solvatation des ions	13.9
Sulfate de baryum	10.8-9-10
Sulfate de calcium	10.5
Sulfate de cuivre	10.5
Sulfate de magnésium	10.5
Sulfate de sodium	10.5
Surface spécifique	12.9
Stabilité de l'eau	9.25
Stabilité des ions	13.10
Stabilité des "sols"	11.10
Structure des sols	11.10
Synergie	11.9

OFFICE DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE ET TECHNIQUE
OUTRE-MER
SERVICES SCIENTIFIQUES CENTRAUX

P E D O C H I M I E

=====

QUATRIEME PARTIE

LA DYNAMIQUE DES PRINCIPAUX ELEMENTS
ET CONSTITUANTS DANS LES SOLS

I. ALTERATION, LES SELS SOLUBLES
LES SELS MOYENNEMENT ET PEU SOLUBLES

PAR

P. SEGALEN ET J.C. BRION

1981

ERRATA

PEDOCHIMIE QUATRIEME PARTIE - VOLUME 1

--0--

INTRODUCTION IV

- Page IV - 1 Ligne 20 , à la place de $15 \times 16^6 \text{ km}^2$, lire $15 \times 10^6 \text{ km}^2$;
- Page IV - 1 Ligne 24 , écrire : "atmosphère"
- Page IV - 2 Ligne 3 , écrire : "stratosphère"
- Tableau IV - 1 Titre , ajouter : éléments majeurs.
- Tableau IV - 2 Ajouter:Mo 1-2 (au dessous de Br 2,5)
- Page IV - 5 Ligne 14 , écrire : de l'ordre de $1 \mu\text{m}$

CHAPITRE 14

- Page 14 - 4 Ligne 14, au lieu d'auteurs anglo-saxons, écrire : de langue anglaise.
- 14 - 8 Ligne 19 , supprimer : peu à peu
- 14 - 10 Ligne 2 , dans équation, écrire : $8 \text{ H}_2\text{O}_1$
- 14 - 13 Ligne 8 , écrire : chapitre 20.
- 14 - 14 Ligne 16 , au lieu de l'acidolyse écrire : une lyse
Ligne 27 , écrire : libérés par la lyse
- 14 - 16 Ligne 20 , écrire : abondants, ils.....
- 14 - 22 Ligne 9 , au lieu de $2 \text{ H}_2\text{O}$, écrire $3 \text{ H}_2\text{O}$
- 14 - 23 Ligne 3 , écrire : ... certaine mesure, aux amphiboles.
Ligne 6 , au lieu d'éléments, écrire : ions
- 14 - 24 Ligne 15 , équation écrire ... $2 \text{ H}^+_{\text{aq}} + 9 \text{ H}_2\text{O}_1 \rightleftharpoons$
- 14 - 25 Ligne 19 , équation écrire ... $+ \text{H}_2\text{O}_1 \rightleftharpoons$

- Page 14 - 26 Liste 6 , écrire: $\log K_e$
- 14 - 27 Ligne 10 , équation, écrire ... $2 H_4SiO_4 aq$
 Ligne 14 , écrire: $1/2 pK_e$
 Ligne 15 , écrire: pK_e
- 14 - 30 Ligne 24 , écrire $[3(-903,8)+2(-67,7)]$
- 14 - 31 Ligne 17 , écrire $- [2(-1330,1+18(-56,7))]$
- 14 - 32 Ligne 9 , au lieu d'hydrolyse, écrire: la lyse.
- 14 - 33 Ligne 15 , écrire : sont divers, du granite au basalte
- 14 - 37 Ligne 10 , écrire : chapitre 22.
 Ligne des références bibliographiques bas de page , après VAN BREEMEN 1973, écrire : cf également VIEILLEFON... etc
- 14 - 38 Dernière ligne , (1) écrire ; sont examinés au Chapitre 20
- Figure 14 - 3a La droite correspondant au quartz a pour abscisse 4,0 et non 3,76 qui correspond à la tridymite (et p. 14-42 dern. ligne et 14-43 1ère ligne).
- Page 14 - 43 Lignes 4, 5, 6, 12, 13, 14 écrire : pK_e
- 14 - 48 Dernière ligne, écrire ... et utiles, mais rarement
- 14 - 49 Ligne 20, écrire : estime qu'elle est héritée, ou très réduite,

CHAPITRE 15

- Page 15 - 3 Ligne 19
- 1) Mettre la phrase "Sa solubilité est très grande (tableau 15 B)" après... de certains gisements de guano.
 - 2) La phrase commençant par : on peut l'obtenir... doit être remplacée par :
 "On peut obtenir des nitrates par oxydation biologique d'ions ammonium de toute origine". (cf Chapitre 23).
- Page 15 - 4 Ligne 17 , Ecrire : Action du bicarbonate ou du carbonate
- 15 - 5 Ligne 20 , Après : qui régissent ces réactions, ajouter (cf Chapitre 22).
- 15 - 8 Ligne 25 , Ecrire : eux-mêmes très peu abondants

Fig. 15 - 1 Remplacer S^{--} par SO_2 et H_2S , et Cl^- par Cl_2 (sous fumerolles).

Page 15 - 10 Ligne 2 : Tout d'abord, le dépôt

Ligne 4 : soit très plat pour que le continent puisse être...

Ligne 7 : Permien

Ligne 23 : ont eu lieu

Ligne 29 : Dans certains estuaires,

15 - 11 Ligne 17, après sulfates, ajouter :

accompagnés d'ions H^+ (Cf Chapitre 22).

15 - 13 Ligne 1 : dissolvant des sels ou des ions sur leur parcours

Tab. 15 F Compléter la légende : ... ou nappe en mé/l.

Tab. 15 G Colonne de gauche Nefzaoua 1
2

CFI 1
2

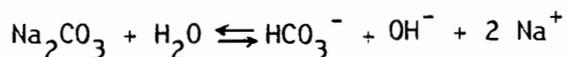
Page 15 - 15 A la fin du premier paragraphe, il manque ligne 9 :

Dans la plaine cotière (fig. 15 - 2b), on peut distinguer trois parties : dans la partie supérieure où la nappe est très profonde, le risque de salinisation est très faible ; dans la partie moyenne, où la nappe est à 1 ou 2 mètres de la surface, le risque de salinisation est élevé, et le drainage indispensable ; dans la partie inférieure...

15 - 19 Ligne 17 : les tableaux 15 I et J

15 - 20 Ligne 20 : la valeur de ESP

15 - 24 Ligne 8 , écrire l'équation comme suit :



15 - 24 Ligne 11 ... au chapitre 20

15 - 27 Ligne 22 : Cf Chapitre 22

15 - 29 Ligne 17 : betteraves à sucre, vignobles, plantes fourragères ...

Tableaux 16 A. Les lignes gypse et anhydrite ont été inversées ; rétablir le tableau comme suit :

	0	10	20	25	35	55	65	75	100
Gypse	2,22	2,44	2,58	2,64	2,66	2,63	-	2,38	2,14
Anhydrite	1,76	1,93	2,04	2,09	2,11	2,08	2,07	1,88	1,69

Page 16 - 4 Lignes 7 et 8 : $[- 315,6 + 2 (-56,7)] - \dots$

$$\Delta G_r^\circ = + 0,3 \text{ KCal}$$

16 - 5 Ligne 5, écrire : abaissent

16 - 9 Ligne 11 supprimer l'exposant ² à $[Ca^{2+}]$

et, écrire :

$$\frac{[Ca^{2+}] [CO_3^{2-}]}{[CaCO_3]}$$

Ligne 13, écrire: Kps (1)

et ajouter, en renvoi, en bas de page:

- (1) Cette valeur est la plus forte des Kps rassemblés par MUXART et BIROT (1977) de $2,9 \times 10^{-9}$ à $5,0 \times 10^{-9}$ correspondant respectivement à 5,4 et 7,1 ppm de $CaCO_3$, chiffres nettement inférieurs aux 14 ppm mesurés et portés au Tableau 16 A. La valeur calculée (p 16-11) de $[Ca^{2+}] = 10^{-3,4}$ mole l^{-1} correspond à 12,5 ppm de $CaCO_3$, ce qui se rapproche très nettement de la valeur du Tableau 16A.

Fig. 16 - 2 Légende : BOLT et BRUGGENWERT, 1976

Page 16 - 11 Lignes 16 et 17 : Ajouter dans équations \rightleftharpoons

Ligne 25 ajouter après... de gaz carbonique, (et qui correspond à 40 ppm de $CaCO_3$)

16 - 17 Ligne 5, écrire: poljés

16 - 18 Ligne 3, écrire : de la gauche vers la droite

16 - 22 Ligne 7, écrire : la base des profils demeure encore totalement....

16 - 22 Ligne 10 : Elle peut se déduire....

16 - 29 (1) MARBUT, 1928 ; (2) U.S.D.A., 1975.

16 - 30 Ligne 9 ... écrire: landsfordite

16 - 31 Ligne 17 écrire: on a eu la preuve

Bibliographie

- IV, B1.4 CORRENS et ENGELHART... Verwitterung der Silikate
DE KEYSER, ... Bull. Soc. Fr.
- IV, B1.6 FREDERICKSON... anorthite...
- IV, B1.8 GILE, PETERSON... Soil Sci.
- IV, B1.9 Avant dernière référence JACKSON... 1968 déjà écrite plus haut.
A supprimer.
- IV, B1.10 JESSUP... portion and their
- IV, B1.12 MARBUT... Scheme
- IV, B1.14 RAZZAGHE-KARIMI... sur l'aptitude : écrit deux fois. Supprimer.
- IV, B1.15 REEVES... New Mexico
RICHARDS... Handbook
RUELLAN 1971... de la Basse...
- IV, B1.16 SCHOLZ... South West Africa
- IV, B1.17 SOIL SURVEY STAFF... Washington, 754 p.
SWINDALE, JACKSON.... New Zealand
- IV, B1.18 VAN BREEMEN 1973. Supprimer ligne 2 "In acid sulfated soils"
VICENTE , ROBERT 1977... quantitatif et qualitatif.

ERRATA

PEDOCHIMIE QUATRIEME PARTIE - VOLUME 2

--0--

CHAPITRE 17

- Avant propos Ligne 13 écrire : potentiel redox ; aussi,
- Page 17 - 2 Bas de la page, écrire : WILDING, SMECK et DREES in DIXON et WEED, 1977 ; ERHART, 1973.
- 17 - 3 Bas de la page : l'altération (Chap. 14).
- 17 - 4 Ligne 20 écrire : quartz α (ou "low quartz").
- Fig. 17 - 1b Ecrire : Température en °C
dans légende écrire : Tridymite
- Page 17 - 6 Avant dernière ligne : par des chercheurs...
- 17 - 7 Ligne 4... aux pH inférieurs à 10-11, et aux concentrations inférieurs à 130 ppm.
Ligne 7... écrire : on retrouve une solubilité à peu près indentique.
Ligne 10... figure 17 - 2, aux pH...
Ligne 20... nécessitent plus de temps...
Ligne 25... en présence de chlorure de sodium,
- Fig. 17 - 3 Solubilité de deux formes de silice en fonction de la température
- Fig. 17 - 4 Solubilité de trois formes de silice en fonction du temps.
- Fig. 17 - 5 Légende ajouter : (MARSHALL, WARAKOMSKI, 1980)
- Fig. 17 - 8 Solubilité de quelques formes de silice, en fonction du pH.
- Page 17 - 9 Ligne 14... cristallisés, et en particulier celle du quartz,...
- 17 - 11 Ligne 16... pas liés, donnent...
- 17 - 15 Ligne 20... silicates d'aluminium...
- Fig. 17 - 13 ... mettre en --- la ligne Saturation en quartz.
Mettre le mot "Feldspath" à droite de la ligne inclinée.
- Page 17 - 16 Ligne 6... ajoutent de l'aluminium
Ligne 23... tetracoordonné à hexacoordonné
- 17 - 17 Ligne 3... mettre collaborateurs (1).
- 17 - 18 Ligne 13... pédogenèse : ...
- 17 - 20 Ligne 8... écrire... silice sur l'hydroxyde ferrique.
- 17 - 21 Ligne 18 ... après 125 mé/100 g ajouter : et une surface spécifique de 251, 346 et 300 m²/g. (mesurée par...)
- 17 - 23 Ligne 10... après : succès ; OBERLIN (2), OBERLIN et COUTY (3), ont utilisé...
Ligne 16... à 65°C sur la brucite Mg (OH)₂.
- 17 - 24 Ligne 1... NALOVIC et al (1)

- Page 17 - 24 Ligne 3... ils montrent...
 Ligne 21... Divers auteurs (2) ont montré...
 Références en bas de page. Intercaler (1) NALOVIC, HENIN et TRICHET, 1973. Changer (1) en (2) M_C KEAGUE...
- 17 - 25 Ligne 9... et en freinent
 Référence bas de page... et JUO, 1977.
- Fig. 17 - 18 Silice absorbée en μ moles/m² (S_{Fe})
 17 - 20 Titre... surface du globe.
 Tableau 17-D (Pour DAVIES... 24ppm). Au lieu de "embouchure" : Côte d'Ivoire.
- Page 17 - 27 Ajouter en bas de page GALLEZ, HERBILLON et JUO, 1977.
- 17 - 29 Ligne 11 : les cours d'eau
 Ligne 20 :... 200.000 m³/sec et où les...
- 17 - 33 Ligne 3... écrire... en aient souligné tout l'intérêt
- 17 - 34 Références bibliographiques BADAUT et al, 1979.
- 17 - 35 Ligne 33... l'argile ; loess où...
 Ligne 35... poussières troposphériques (3)
 Références bibliog.. ; (3) JACKSON, LEVELT, SYERS, REX, CLAYTON, SHERMAN, UEHARA, 1971.
- 17 - 36 Références bibliog. écrire... WASSON et al.
- 17 - 37 Ligne 16... en bas par WRIGHT (3) :
 Ligne 19... supprimer WRIGHT (3)
 Références bibliog. LANGFORD-SMITH, 1978.
- Fig. 17 - 21 Sur le dessin 4 : 
- Page 17 - 38 Ligne 23 générales (3)
 Ligne 27... observée encore dans...
 Références bibliog. ajouter : (3) LANGFORD-SMITH, 1978.
- 17 - 39 Ligne 26... parfois affirmé
 Références bibliog. ajouter : LENEUF, 1958, 1973 ;
- 17 - 43 Ligne 8... ils sont moins connus
 Ligne 10... à 2,5 ; aux pH...
 Ligne 20... orthorhombique, rouge, ...
- 17 - 44 Ligne 14... titano-silicates de calcium.

CHAPITRE 18

- Tableau 18 A Al₂O₃ %; Granites 14, Syénites 17, Diorites 16, Gabbros 17... Kaolinite 39,5
- Tableau 18 D Equation $Al(OH)_4^- \rightleftharpoons Al(OH)_2^+ + 2 OH^-$
 sous et apres pKps, ajouter ou pKe
 dans la légende après alumineux, ajouter : (pour les équations où tous les constituants sont en solution, il s'agit de pKe)
- Tableau 18 E Lignes 1, 2 et 3, les auteurs sont G et C (1967) et K (1966).
- Page 18 - 4 Ligne 20, écrire : masse à l'équation (1) :

Lignes 4 et 10 : supprimer "mole"

Calcul des valeurs correspondant aux pH 1, 3, 5 et 7 : Remplacer par les valeurs suivantes :

pH	$[Al^{3+}]$ mole l^{-1}	$[Al]$ g l^{-1}
1	$10^{4,9}$	$21,4 \times 10^5$
3	$10^{-1,1}$	$21,4 \times 10^{-1}$
5	$10^{-7,1}$	$21,4 \times 10^{-7}$
7	$10^{-14,1}$	$21,4 \times 10^{-14}$

Page 18 - 6 : On peut calculer quelques points :

1 mole $AlO_2^- \sim 27 + 32 = 59$ g

pH	$[AlO_2^-]$ mole l^{-1}	$[Al]$ g l^{-1}
2	$10^{-10,4}$	$1,79 \times 10^{-11}$
9	$10^{-3,4}$	$1,79 \times 10^{-4}$
11	$10^{-1,4}$	$1,79 \times 10^{-2}$
13	$10^{+0,6}$	1,79

Page 18 - 7 : Ligne 14 : obtenue avec...

Ligne 16 : écrire $\log [Al(OH)_4^-] = [0,28]$

Ligne 22 : Si la disposition des droites...

18 - 8 : Ligne 21 écrire $Al(OH)_4^-$ Ligne 24... bien cristallisée pour $\Delta G_f^\circ = -275,3$ KITTRICK

18 - 9 : Tableau du haut de la page. Remplacer colonne de droite par :

$[Al]$ g l^{-1}
0,43
2,14
340

Page 18 - 9 : Ligne 9 : approximativement 800 fois.

18 - 10 : Equation (5) écrire : $Al_2Si_2O_5(OH)_4$

Ligne 18 supprimer /mole

18 - 11 : Chiffres du haut de la page :

Soit en $H_4SiO_4 = 1,99 \times 96 \times 10^{-5} = 191 \cdot 10^{-5}$ g l^{-1} ou 1,91 ppm.en $SiO_2 = 1,99 \times 60 \times 10^{-5} = 119 \cdot 10^{-5}$ g l^{-1} ou 1,19 ppm.

Page 18 - 11 : Ligne 14... au-dessous de 1,19 ppm.

Ligne 17... bauxites. Elle signifie ...

18 - 13 Ligne 8... à la ligne Si = $10^{-4,6}$

18 - 15 Ligne 17... et que, peut-être trop rapidement,

18 - 16 Ligne 4... où abonde le quartz sont favorables), avec peu d'argile et peu de fer,

- Page 18 - 17 Ligne 24... mais est importante...
- 18 - 19 Dernière ligne... au-dessous de 1,91 ppm
- 18 - 23 Dernière ligne... supprimer : diaspore en URSS
- 18 - 24 Ligne 6... cela suppose, que depuis cette époque, les choses...
Ligne 11... un million d'années...
- 18 - 25 Ligne 2... VEITCH
Ligne 4... développées ; on a...
- 18 - 26 Ligne 6... à l'heure actuelle, la préférence
Ligne 22... dixièmes
Ligne 27... où...
- 18 - 27 Ligne 24 au lieu de assimilent : attribuent
- 18 - 28 Ligne 6... COULTER...
Ligne 15... plantes, probablement
- 18 - 29 Ligne 19... sols, et en même temps,
- 18 - 30 Ligne 13... - Une autre expression...
Ligne 15... = Al extrait
- 18 - 31 Ligne 24... en matière organique.
Ligne 27... sol à 1,5 à 3 % de matière
- 18 - 33 Ligne 4... le fonds botanique
- 18 - 34 Ligne 26... Il peut provenir...
- 18 - 36 Ligne 5... - terreux, de la majeure...
Ligne 6, 7... titane et, à un degré moindre, de manganèse.
Ligne 9... argileux ; cette...
- 18 - 37 Mettre en bas de page : (1) DE SIGMOND, 1938.
- 18 - 38 Ligne 9... microcline...
Ligne 29... par telle ou telle forme...

CHAPITRE 19

- Page 19 - 1 Ligne 5... estime que, dans les sols, ...
- Tab. 19 B1 3ème ligne : $2) pKps = 3 pCa^{2+} + 2 pHPO_4^{2-} - 2 pH$
- Tab. 19 B2 Ecrire "insolubles", ortho-phosphates.
- Page 19 - 6 Bas de page, références. Supprimer (2) LEHR, MC CLELLAN, SMITH, FRAZIER, 1967.
- 19 - 7 Ligne 8... établi
- Tab. 19 C Ajouter, dans légende, après GARRELS et CHRIST 1967, : VIEILLARD, 1978
- Tab. 19 D Légende : ajouter des points après roches et francolites.
- Page 19 - 10 Dans bibliographie : 4ème ligne avant le bas : CLARK.
- 19 - 11 Ligne 11... se convertit...
- 19 - 15 Lignes 4 et 5... apatites, ou plutôt des francolites, et...

Page 19 - 15	Ligne 15... les îles Christmas
19 - 16	Ligne 27... et lui avaient donné
19 - 17	Ligne 7... dans les sols comprend celle...
19 - 19	Ligne 3... peu actives ; Ligne 6... <i>réductibles</i>
19 - 20	Ligne 6... sauf dans le cas... Ligne 17. Par un traitement acide en présence de silice, les fluorures se transforment en SiF_4 , volatil. Ligne 24... calcium:
19 - 24	Ligne 17... de la solution phosphatée est <i>faible</i>
19 - 25	Ligne 19... que l'on pouvait... Ligne 26... à un sol riche en...
19 - 26	Ligne 13... en aluminium dont le produit Ligne 14 ... supprimer: simples... Ligne 17... ou qu'il réagisse avec... Ligne 14. Après la phrase se terminant par... ou de fer. Ajouter De plus, l'échelle des temps est tout à fait différente.
Fig. 19 - 7	Légende ajouter (JU0 et FOX, 1977).
Page 19 - 30	Ligne 8... épandus...

INDEX

Autochtonie 18,21
 Baddeleyite 17.47
 Phosphates 19.6 et suiv.
 Phosphates de calcium 19.10, 11, 12, 13, 14.
 Phosphates d'aluminium 19.12
 Phosphates de fer 19.12
 Phosphates (adsorption des) 19.23, 24
 Phosphates (et CEC) 19.28, 29
 Phosphates et matières organiques 19.26.
 Phosphates (précipitations des) 19.25
 Phospho-amino lipides 19.9
 Phospho-lipides 19.9
 Phospho-glucides 19.9
 Phosphorites 19.7
 Phytine 19.18
 Pyrophosphate de sodium 19.2
 Pyrophosphorique (acide) 19.2, 22
 Scories de déphosphoration 19.21
 Taranakites 19.13
 Turquoise 19.6
 Variscite 19.12

Vivianite 19.12

Wavellite 19.12, 16

BIBLIOGRAPHIE

- | | |
|-------------------------|---|
| ALTSCHULER | "Environmental Phosphorus Handbook" |
| ASLYNG | Yearbook |
| BAUER | Geologie Kenntnis |
| COULTER | Soil and Fert. 32, 3, pp. 215-223. |
| HUTTON | the Beda Valley |
| ILER | Press XII 324 p. |
| LUTWICK | the rough fescue prairie - poplar transition region |
| MOORE (ES) MAYNARD (JE) | |
| PEINEMANN | in the pampas |
| STEPHAN | Opal in A ₂ |
| WILDING | In "DIXON and WEED" |

ERRATA

PEDOCHIMIE QUATRIEME PARTIE - VOLUME 3

--0--

CHAPITRE 20

- Page 20 - 2 Ligne 7... Formation d'une cuirasse de nappe.
- Page 20 - 7 Ligne 7... nombre de sols, comme les sols ferrallitiques jaunes, ne renferment...
- Tab. 20 C 2ème ligne... Hématite \propto Fe_2O_3
- Page 20 - 11 Ligne 17... Supprimer "mais"
- 20 - 19 Ligne 9... limonite
- 20 - 22 Ligne 8. Mais d'autres minéraux, comme l'ilménite, ont...
En bas de page, ajouter :
(1) Communications personnelles de R.M. TAYLOR.
- 20 - 23 Ligne 24... peut-être induite, dans les conditions
- 20 - 25 Ligne 11... $Fe_3(SO_4)_2(OH)_6$ Jarosite
- 20 - 26 Bas de page QUANTIN et al, 1981 ;
- 20 - 29 Ligne 5 : Il peut, certes, provenir...
- 20 - 30 Ligne 1... *des formes amorphes* du sol
- 20 - 32 Ligne 5... très brève, dès que le...
- 20 - 34 Ligne 5... déshydratation des hydroxydes des sols...
- 20 - 40 Ligne 2 $\frac{I}{K} = \frac{I}{10^{-17,56}}$
- 20 - 41 Ligne 12... pour l'hydroxyde de $0,47 \cdot 10^{-7} \text{ g l}^{-1}$ ou exprimée en g l^{-1} de Fe^{3+} , $0,24 \cdot 10^{-7}$ (chiffre du même ordre que celui indiqué pour LEPRUN (1).)
Bas de page... ajouter après LEPRUN, 1979 : Pour le même calcul, appliqué à la goethite ($K_{ps} = 10^{-43}$), on obtient une solubilité en goethite de $0,67 \cdot 10^{-9} \text{ g l}^{-1}$, ou exprimée en Fe^{3+} de $0,44 \cdot 10^{-9} \text{ g l}^{-1}$
- 20 - 44 Ligne 10 : $\log [Fe^{2+}] = -2pH + 13,2$
- 20 - 45 Ligne 17... pressions partielles de $3 \cdot 10^{-4}$ et 10^{-2}
- 20 - 49 Dernière équation, écrire $\frac{24,4}{23,06} = 1,058 \text{ V}$
- 20 - 50 A ajouter après ligne 5, $E_0 = \frac{9,9}{23,06} = 0,429 \text{ V} (n=1)$
Supprimer les deux dernières lignes qui répètent les deux premières de 20 - 51
- 20 - 53 Ligne 17 Rectifier : Il l'attribue à la mise en oeuvre de l'équation (17) : où protons et électrons sont ...
Ligne 19 : Remplacer "Cependant" par "En effet".
- 20 - 56 Réaction avec produits organiques $+ 2H^+ + 2e$.../..

- Page 20 - 61 Ligne 24 : écrire : qui, peu à peu, constituaient...
- 20 - 78 Ligne 24 : ; aussi, les résultats...
- 20 - 83 Ligne 17... pH du sol, la migration...
- 20 - 84 Référence bas de page : (2) DUCHAUFOUR et al, 1977.
- 20 - 87 Ligne 4... zone oxydée, comme...
- 20 - 88 Ligne 18... énergétiques adéquats...

CHAPITRE 21

- Page 21 - 1 Ligne 4B... manganèse - fer
- Tab. 21 B MnO_2 Ramsdellite (supprimer γ)
BRICKER, 1965
- Page 21 - 8 Ligne 7 : Tableau 21.D (non 20.D)
- 21 - 9 Ligne 9 : Tableau 21.D (non 20.D)
- 21 - 11 Ligne 2... acide acétique, de permanganate
- 21 - 18 Equation II Mn_3O_4
- Fig. 21 - 2 Rectifier la légende : D'après STEINBERG et al, 1978.
- Page 21 - 19 Ligne 10... pH 10, pour une...
Ligne 11... jusqu'à Eh = +1,2 V

CHAPITRE 22

- Page 22 - 8 Ligne 8... centrales thermiques, et, dans les...
Ligne 19 écrire... des sources d'énergie sans soufre... (à la place de pauvre en...)
- 22 - 12 Ligne 16 écrire ΔG°
- 22 - 13 Ligne 15... dosage (par iodométrie).
- 22 - 14 Ligne 19... particuliers. (et non particulières).
- 22 - 19 Ligne 5... écrire l'équation (18) comme suit :
 $4 Fe(OH)_3 + 4 SO_4^{2-} + 11 RCH_2OH \rightarrow 4 FeS + 11 RCO_2H + 17 H_2O$
- Page 22 - 20 Ligne 20 : équation 21 $pH = \log \frac{[HS^-]}{[H_2S]} + 7$
- Fig. 22 - 2 Déplacer la limite entre H_2S et HS^-
à pH 7 au lieu de pH 8
- Page 22 - 21 Ligne 15 écrire : (pH < 7).
- Fig. 22 - 3 Au-dessus de la limite O_2 (0,2 atm) et $Fe SO_4^+$ et H_2O , supprimer le pointillé vertical.
- Fig. 22 - 6 Dans légende écrire pK = 3,3
- Page 22 - 27 Ligne 15 a) Avec l'aluminium.
- 22 - 28 Ligne 13 écrire : fer réagissant avec l'ion SO_4^{2-} , il y a...

Page 22 - 29	Ligne 15 (cf parag. 4.1.)
	Ligne 18 et 19... plus forte, lorsque... soufre, qu'avec
22 - 31	Ligne 12 : On ne donnera...
22 - 33	Lignes 17 et 18 : écrire... n'apparaissent dans la classification des sols du CPCS qu'au niveau du groupe des sols salins, sous groupe acidifié.
22 - 38	Ligne 9... basiques.

CHAPITRE 23

Page 23 - 3	Ligne 7... sur une molécule
23 - 4	Ligne 21... organique (dont celui contenu dans les cycles).
23 - 6	Ligne 20 Amérique du Sud
23 - 7	Ligne 2... mais il est probable qu'il n'y a formation, à ce moment, que...
23 - 10	Ligne 9... humains qui consomment cette eau.

CHAPITRE 24

Page 24 - 2	Ligne 4... abondants dans les sols,
24 - 11	Ligne 9... La teneur de la...
24 - 29	Dernière ligne : Katanga
24 - 38	Dernière ligne : de sels
C-IV-1	Ligne 19 : échangeable

INDEX I₃

Page 1	Beidellite
2	Dendrite

BIBLIOGRAPHIE B₃

Page 7	Référence DOMMARGUES (Y.)... Note préliminaire...
16	Référence MOORMANN (F.R.)... (Cat clays)...
18	Référence NALOVIC (L.)... précipitation, deshydratation
24	Référence STEINBERG (M.)... Approche thermodynamique
	Référence STRACZEK (J.A.)... IV Todorokite.

De nombreuses erreurs et fautes de frappe se sont accumulées dans les trois volumes de la quatrième partie de "Pédochimie", et toutes n'ont pu être rectifiées. Cependant cette nouvelle liste permet d'apporter au texte un certain nombre de corrections. Les tableaux de chiffres du chapitre 18 sont à découper et à coller.

Les auteurs, qui vous suggèrent de porter, dès la première lecture, les modifications nécessaires, vous prient de bien vouloir les en excuser.

P. SEGALEN et J.C. BRION

A 1843

QUATRIEME PARTIE

LA DYNAMIQUE DES PRINCIPAUX ELEMENTS ET
CONSTITUANTS DANS LES SOLS

VOLUME 1

INTRODUCTION.

14. L'ALTERATION.

15. LES SELS SOLUBLES.

16. LES SELS MOYENNEMENT OU PEU SOLUBLES.

INDEX ET BIBLIOGRAPHIE.

"Irrigation enterprises as a rule have been considered mainly from the physical or engineering side. The promoters, more concerned with the details of building the works... it has been a matter of surprise for them to discover, after the works are built and are in condition for operation, that the real elements of success are more dependent upon proper relations with the farmers and with the soil than those upon the works themselves".

NEWELL, 1916.

INTRODUCTION

Dans les quatrième et cinquième parties, est abordée l'étude des éléments et des principaux constituants formés à partir de ceux-ci, en considérant leur dynamique, c'est-à-dire leur comportement au cours de la pédogenèse.

Avant d'examiner cette dynamique des principaux éléments et des constituants dans les sols, il n'est pas inutile de rappeler brièvement le cadre général dans lequel ils se situent, puis de présenter quelques données statistiques sur l'importance de chacun d'eux.

On peut, tout d'abord, distinguer un certain nombre de "sphères" plus ou moins concentriques au contact desquelles se place la "pédosphère" où se forment les sols.

La "lithosphère" est la partie solide minérale superficielle de la terre. Son épaisseur est d'environ 100 km. Elle est constituée par l'ensemble des roches passées en revue au chapitre 4.

Sur cette lithosphère, repose de manière discontinue l'"hydrosphère" qui comprend l'ensemble des océans, mers, lacs et rivières. Cet ensemble aqueux couvre inégalement la lithosphère, et l'imbibe sur une épaisseur moyenne de 10 km. A cette hydrosphère doit être rattachée la "cryosphère", correspondant à l'ensemble des glaciers qui totalisent environ 15×10^6 km², situés aux hautes latitudes (approximativement entre les cercles polaires et les pôles correspondants). Un réchauffement de la terre supprimerait cette cryosphère et ferait monter le niveau des mers de 130 m environ.

Au-dessus de l'hydrosphère, s'étend l'"atmosphère", enveloppe gazeuse, continue. Sa pression varie avec l'altitude : au niveau de la mer elle est de 1 atm. ou 1013 mb, à 3000 m, elle n'est plus que de 701 mb et à 5000 m, 540 mb.

On distingue généralement une partie inférieure ou *troposphère* (où ont lieu les changements liés aux phénomènes météorologiques) et une partie supérieure ou *stratosphère*.

A la limite entre la lithosphère et l'hydrosphère d'une part, et l'atmosphère d'autre part, se situe la "*biosphère*" qui réunit l'ensemble des êtres vivants. Elle concerne une partie de la troposphère, de l'hydrosphère et de la lithosphère, dans la mesure où cette dernière a été modifiée par l'ensemble des processus de l'altération pour permettre la formation de la "*pédosphère*" à la limite supérieure de la lithosphère et inférieure de l'atmosphère. Elle est imprégnée d'eau non saturante pendant toute l'année et localement ou temporairement engorgée. Elle renferme un très grand nombre d'êtres vivants (animaux et végétaux). Cette pédosphère est le siège de nombreux échanges entre l'atmosphère, l'hydrosphère et la lithosphère, de nombreuses réactions de dissolution, de migration de substances ou au contraire d'accumulation. Toutes ces opérations sont conditionnées par l'état du milieu et réglées par la température, la pression, l'abondance ou la rareté de l'eau et son mode de circulation.

Ceci se traduit par la destruction de certains constituants de la lithosphère, la formation d'autres mieux "adaptés" à la situation particulière de la pédosphère et à une distribution différente des éléments et des nouveaux constituants répartis en *horizons* que l'on observe selon des coupes verticales ou *profils* et dans des volumes appelés *pédons*.

La composition de la lithosphère.

Les éléments les plus importants de l'écorce terrestre sont présentés au tableau IV.1, avec les pourcentages élémentaires et sous forme d'oxydes. Les pourcentages en éléments ont été établis par CLARKE et son souvent appelés "nombre de CLARKE". Dans les sols, ces

	%	Oxydes %
O	46,6	
Si	27,72	59,1
Al	8,13	15,3
Fe	5,00	6,9
Ca	3,63	5,1
Na	2,83	3,8
K	2,59	3,1
Mg	2,09	3,5
Ti	0,44	1,0
H	0,14	1,15
P	0,11	0,3
Mn	0,10	0,12

Tableau IV-1 : Composition de la lithosphère :
éléments majeurs

ppm ou mg/kg			
F	600-900	Ce	60
Ba	250-425	Cu	55
C	130-320	Y	33
Cl	130-314	La	30
Rb	90-310	Nd	28
Sr	300-375	Co	25
S	260	Sc	22
Zr	165-220	Pb	13
Er	100-200	N	20
V	135-150	Li	20
Zn	70-132	B	10
Ni	75-80	Ga	15
		Br	2,5
		Mo	1-2

Tableau IV-2 : Composition de la lithosphère :
éléments mineurs - Sources : Rankama-Sahama
(1950), Mason (1966), Allégre et Michard (1973).

<u>Ion ou Oxyde</u>	<u>Lacs et rivières</u>	<u>Océans</u>
HCO ₃ ⁻	35,15	0,41
SO ₄ ⁻⁻	12,14	7,68
Cl ⁻	5,65	55,04
NO ₃ ⁻	0,90	-
Ca ²⁺	20,39	1,15
Mg ²⁺	3,41	3,69
Na ⁺	5,79	30,62
K ⁺	2,12	1,10
Fe ₂ O ₃ +Al ₂ O ₃	2,75	-
SiO ₂	11,67	-
Sr ²⁺ , Br ⁻ , H ₃ BO ₃	-	0,31

Tableau IV-3 : Composition de l'hydrosphère en % de sels dissous.

Cl ⁻	18,9799	Na ⁺	10,5561
SO ₄ ⁻⁻	2,6486	Mg ²⁺	1,2720
HCO ₃ ⁻	0,1397	Ca ²⁺	0,4001
Br ⁻	0,0646	K ⁺	0,3800
F ⁻	0,0013	Sr ²⁺	0,0133
BO ₃ ⁻	0,0260	Al ³⁺	0,0001-0,001
		Si ⁴⁺	< 0,004

Tableau IV-4 : Teneurs en ions des océans en grammes par litre, auxquels on peut ajouter C (minéral) 0,028% et C (organique) 0,0012 à 0,003.

éléments sont également les plus importants et vont faire l'objet d'études approfondies. On ne considérera pas l'oxygène et l'hydrogène séparément, mais dans leurs combinaisons.

Les autres éléments sont présentés dans le tableau IV-2. Certains de ceux-ci n'ont que très peu d'importance dans les sols où ils ne sont qu'occasionnellement identifiés et dosés. Parmi les premiers nommés (de ce tableau) certains (comme, par exemple, C, Cl, S, Ni, Cr, V...) peuvent donner lieu à des accumulations dans les sols.

Les séries de valeurs du tableau IV-2 montrent quelques divergences sur les estimations.

Si l'on examine l'ensemble des minéraux des roches ignées provenant de la combinaison des éléments précédents, les proportions sont les suivantes :

	Feldspaths	60%	Quartz	12%
et	Amphiboles)	17%	Micas	5%
	Pyroxènes)		Autres	6%

Ces minéraux sont formés à haute température, sous forte pression, en l'absence d'oxygène et d'eau liquide. Ils ne sont pas stables à la surface de la lithosphère, à la limite de l'hydrosphère et de l'atmosphère, à l'exception du quartz dont la longévité est grande.

La composition de l'hydrosphère.

L'altération des minéraux de la lithosphère donne lieu à la formation de constituants peu ou très peu solubles qui s'accumulent dans les sols, tandis que les produits solubles gagnent d'abord les eaux douces (lacs et rivières) puis les océans. La composition de diverses eaux est présentée par le tableau IV-3 et les teneurs en ions des océans sont données dans le tableau IV-4.

Eléments	Milliards de tonnes dans nodules	Réserves en années dans nodules (a)	Réserves en années sur la terre (b)	Rapport a/b
Mg	25	600.000	Illimité	-
Al	43	20.000	100	200
Ti	9,9	2.000.000	Illimité	-
V	0,8	400.000	Illimité	-
Mn	358	400.000	100	4000
Fe	207	2.000	500	4
Co	5,2	200.000	40	5000
Ni	14,7	150.000	100	1500
Cu	7,9	6.000	40	150
Zn	0,7	1.000	100	100
Mo	0,77	30.000	500	60
Ag	0,001	100	100	1
Pb	1,3	1.000	40	60

Tableau IV-5 : Nodules du fond des océans.
(Noter l'intérêt des réserves en Mn, Ni, Co, Cu).

Eau de l'hydrosphère	km ³	%
Océans	1370 10 ⁶	94
Eau gravitaire libre	60 10 ⁶	4
Eau (glaces + neige)	29 10 ⁶	1,9
Eau de l'atmosphère	km ³	%
Vapeur	14 10 ³	
Sols	65 10 ³	
Lacs et rivières	751 10 ³	

Tableau IV-6 : L'eau dans l'hydrosphère et l'atmosphère.

Les ions bicarbonate, sulfate, calcium, l'acide silicique des eaux douces diminuent souvent fortement dans l'eau de mer, tandis que les ions chlorure et sodium y deviennent largement prépondérants. Les ions magnésium et potassium sont en quantités à peu près équivalentes dans les deux milieux.

Sur le fond des océans s'accumulent des nodules où dominent divers oxydes métalliques (de fer, manganèse, nickel, cobalt, cuivre etc.). Il est intéressant de présenter ici quelques valeurs chiffrées sur ces nodules, dont l'origine est mise en relation avec des éruptions volcaniques sous-marines (cf. tableau IV-5).

L'importance de l'eau est qualitativement et quantitativement considérable ; quelques données numériques sont indiquées au tableau IV-6).

La *composition de l'atmosphère* (à l'état sec) figure au tableau IV-7, mais l'air contient toujours une quantité variable de vapeur d'eau. Cette eau, ainsi que l'oxygène et le gaz carbonique, interviennent de manière importante dans l'altération des roches.

L'azote, en raison de sa forte proportion peut être considéré comme un diluant. Toutefois, il peut se combiner à l'oxygène au cours des orages, et il est aussi incorporé au sol par des processus biologiques où interviennent surtout des bactéries.

La composition de l'atmosphère d'une planète voisine (comme Vénus) est fort différente. La comparaison de ses caractéristiques est donnée au tableau IV-8.

La composition des sols.

Les publications ne contiennent pas de renseignements statistiques d'ensemble sur la composition moyenne des sols que l'on puisse comparer à celle des roches. Il existe, par contre, de très nombreuses analyses de sols dont les résultats varient en fonction de la nature

	En volume % x 10 ⁴	En poids % x 10 ⁴
N ₂	780.900	755.100
O ₂	209.500	231.500
Ar	9.300	12.800
CO ₂	300	460
Ne	18	12,5
He	5,2	0,72
CH ₄	1,5	0,94
Kr	1,0	2,9
N ₂ O	0,5	0,8
H ₂	0,5	0,035
O ₃	0,4	0,7
Xe	0,08	0,36

Tableau IV-7 : Composition de l'atmosphère .

	Terre	Vénus
N ₂ %	78	1,8
O ₂ %	21	tr.
Ar %	0,9	tr.
CO ₂ %	0,03	98
Eau (épaisseur)	3 km	tr.
Pression en atm.	1	88±0,3

Tableau IV-8 : Composition comparée de l'atmosphère de la Terre et de Vénus.

des roches-mères et des conditions climatiques. Un certain nombre de valeurs considérées comme représentatives, apparaissent au tableau IV-9 mais à partir desquelles les généralisations seraient encore hasardeuses. Toutefois, on peut constater que, d'une manière générale et par rapport aux données relatives aux roches (cf. chapitre 4) :

. les teneurs en silice diminuent ; celles en fer et en alumine augmentent ; les teneurs en alcalins et alcalins terreux diminuent ; la teneur en eau augmente.

Les constituants des roches tendent à disparaître, à l'exception d'un petit nombre comme le quartz, le zircon et quelques autres particulièrement insensibles à l'altération. En effet, dans les sols, la température et la pression se rapprochent des conditions standard (25°C et 1 atm), et les quantités d'oxygène et d'eau sont abondantes. Les nouveaux produits ont une dimension de l'ordre de $1\mu\text{m}$ et sont intimement mélangés ce qui rend leur identification plus difficile que dans la lithosphère. Cette identification des constituants et l'appréciation de leur agencement sont pourtant indispensables à leur étude dans les sols.

Les nouveaux constituants sont essentiellement des minéraux argileux, des oxydes et hydroxydes et des sels.

Dans la *biosphère*, la composition élémentaire des êtres vivants fait apparaître également des variations par rapport à la lithosphère qu'on peut schématiser comme suit :

S, H, N, P, Cl, C et O sont plus abondants

Si, Al, Fe, Na, K, Mg sont moins abondants.

Dans la quatrième partie, on étudiera brièvement l'altération et les éléments donnant lieu à la formation de sels, soit solubles, soit moyennement ou peu solubles (cf. chapitres 15 et 16). Il s'agit des sels formés à partir des alcalins et alcalino-terreux. Dans la cinquième partie, on étudiera le comportement de la silice ainsi que celui des principaux métaux (Fe, Al, Ti, Mn) et quelques éléments moins abondants comme P, S et les oligoéléments.

Type de sols Teneur en %	Chernozem	Brun lessivé	Red-Yellow podzolic	Latérite alumineuse	Podzol	Andosol
SiO ₂	49,2	41,0	34,3	26,6	12,4	25,5
Al ₂ O ₃	19,4	23,4	33,0	36,5	30,0	38,6
Fe ₂ O ₃	9,8	11,5	17,1	15,6	4,7	14,7
TiO ₂	0,7	0,7	0,8	2,2	0,3	0,8
CaO	5,0	1,0	0,2	0,15	0,4	0,15
MgO	2,7	2,1	0,1	0,8	0,25	0,65
MnO ₂	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,4
Na ₂ O	0,1	0,2	0,1	0	0,4	1,9
K ₂ O	1,4	4,4	0,3	0,1	0,5	0,5
P ₂ O ₅	0,3	0,3	0,3	0,6	0,4	1,1
H ₂ O ⁺	11,8	9,45	13,0	17,6	57,5	16,5
TOTAL	100,5	100,3	99,3	100,2	100,7	100,8

Tableau IV-9 : Composition de quelques sols représentatifs de la pédosphère.

BIBLIOGRAPHIE.

Principaux auteurs concernant la 4^{ème} partie, ouvrages de base ou articles majeurs.

ALLEGRE et MICHARD, BIROT, BÖGLI, BOULAINÉ, BRINKMAN, CHATELIN, CHEVERRY, COLLIER, DELVIGNE, DURAND, ESWARAN, FRITZ, GEREI, GILE, GOUDIE, JACKSON, KELLEY, KITTRICK, KRAUSKOPF, LAMOUREUX, LELONG, LENEUF, MERRILL, MILLOT, OLLIER, PATON, PEDRO, PIAS, POUGET, REEVES, ROBERT, RUELLAN, de SIGMOND, SOUCHIER, SZABOLCS, TARDY, THOMAS, VAN BREEMEN, VIEILLEFON, WILBERT.

CHAPITRE 14

L'ALTERATION

1. INTRODUCTION.
2. LES DIFFERENTES ETAPES DE L'ALTERATION.
Désagrégation ; arénisation ; altération chimique.
3. RUPTURE ET SYNTHÈSE.
Les conditions de la rupture; les conditions de la synthèse.
4. LA DISSOLUTION.
5. L'ALTERATION DES SILICATES.
 1. Stabilité des silicates
 2. Lyse en milieu modérément acide. A/ Silicate de magnésium, B/ Tectosilicate, C/Mica, D/ Verre volcanique. E/ Altération artificielle des minéraux.
 3. Lyse par constituants organiques.
 4. Lyse en milieu très acide.
 5. Ferrolyse.
 6. Lyse par ultradessiccation.
 7. Lyse en milieu modérément ou fortement alcalin.
6. REPRESENTATIONS GRAPHIQUES.
7. LES SEQUENCES D'ALTERATION.
8. CONCLUSIONS.

1. INTRODUCTION.

L'observation des profils permet de constater que, dans de très nombreux cas, ils peuvent être subdivisés en deux parties distinctes. Le *solum* est la partie supérieure où se sont différenciés des horizons humifères et minéraux et où la structure de la roche est à peu près totalement effacée. Le *matériau originel*⁽¹⁾ est situé au-dessous du *solum* ; tout en ayant conservé la structure de la roche-mère il en a perdu de nombreuses propriétés comme la cohésion, la dureté, la couleur etc. Le plus souvent, l'emplacement des minéraux primaires originels y est reconnaissable ; mais leur contenu en est différent⁽²⁾. Ceux-ci ou un certain nombre d'entre eux ont été remplacés par d'autres qui vont être incorporés dans le *solum*. Cette modification radicale de la roche-mère et le remplacement de minéraux primaires par des minéraux secondaires, portent le nom général d'*altération*. Le fait que cette altération est due surtout au climat se traduit par des noms le rappelant : *weathering* en anglais, *intemperismo* en espagnol, *verwitterung* en allemand.

Le contraste est très net entre la roche-mère et l'altérite dans les sols de la partie humide de la zone intertropicale où des précipitations associées à des températures élevées agissent depuis fort longtemps (parfois plusieurs millions d'années). La zone altérée est alors épaisse de plusieurs décimètres à dizaines de mètres. Par contre, dans d'autres sols, il n'en est pas ainsi, pour des raisons très diverses.

(1). ou également "altérite" ; (2). Les minéraux primaires peuvent être éliminés totalement, sans laisser de résidu.

Parmi celles-ci on peut en citer plusieurs :

- Les précipitations sont très réduites et leur effet est peu important. Les roches subissent des morcellements ou fragmentations dus, très souvent, à des variations de température ou à des tensions résultant de la cristallisation de sels dans les fissures. On parlera alors plutôt de *désagrégation* que d'altération.

- Les précipitations sont modérées et la température peu élevée. La fragmentation des roches se poursuit jusqu'au niveau des minéraux, mais ceux-ci sont peu ou pas transformés. On aboutit alors à une *arène* où, malgré tout, un début d'altération chimique existe toujours.

- Le matériau altéré ou arénisé peut manquer par suite d'érosion ; celle-ci peut être due aux précipitations dans les régions à climat fortement contrasté. En particulier, dans les zones à climat semi-aride, les arènes sont redistribuées au cours de l'élaboration des glacis.

- Le matériau altéré ou arénisé peut manquer par suite de l'action des glaciers. Divers auteurs pensent que le Bouclier Canadien était couvert, antérieurement aux glaciations quaternaires, de manteaux d'altération qui ont été par la suite redistribués par les glaces puis par les eaux et le vent. Une grande partie des sols de la moitié nord de la zone tempérée nord⁽¹⁾, dérivent aujourd'hui de tels matériaux, tandis que les zones proches des pôles sont rabotées.

- Dans un certain nombre de cas, on passe directement de la roche-mère au solum sans intermédiaire visible de matériau originel. Ceci peut être dû à plusieurs causes :

a). La roche-mère non altérée a été recouverte par un matériau meuble d'épaisseur réduite (moins d'un mètre, pour fixer les idées). On passe alors, brusquement, d'une roche non ou peu altérée, à un solum non lié génétiquement à la roche sous-jacente. C'est le cas,

(1). et sud de la zone tempérée sud.

par exemple, d'une roche recouverte par une alluvion ou par un loess dans lequel se développe un sol.

b) L'altération de la roche-mère se produit de manière très rapide : en quelques centimètres, voire millimètres, on passe de la roche-mère au solum sans intermédiaire visible de matériau originel. Ceci se produit de manière courante pour les roches ultrabasiques ou basiques, ainsi que certains calcaires très durs. La très faible teneur en minéraux résiduels très difficilement altérables ne permet pas à la trame de la roche de se conserver et les matériaux altérés sont immédiatement concernés par les processus de pédoplasation.

L'altération est particulièrement visible à la base des pédons lors du passage de la roche-mère au matériau originel. Toutefois, il va de soi que l'altération n'y a pas son siège unique et qu'elle se poursuit dans tout le pédon. D'ailleurs, beaucoup d'auteurs ^{de langue anglaise} anglo-saxons emploient l'expression de "highly weathered soils" ⁽¹⁾ qui signifie que c'est l'ensemble du solum et du matériau originel qui est concerné par une altération très poussée. Celle-ci s'applique à des sols de régions chaudes et humides, où les minéraux à charges permanentes ont été éliminés et remplacés par des produits à charge variable et dépendante du pH.

Quels sont les moyens d'appréhender l'altération ? Ils sont essentiellement au nombre de trois :

- 1). L'observation par tous les moyens disponibles et l'analyse.
- 2). Les calculs théoriques pour estimer l'énergie à mettre en oeuvre pour rompre les minéraux primaires et pour produire les minéraux secondaires.

(1). Voir en particulier ESWARAN, VAN WAMBEKE et BEINROTH, 1979 ; ESWARAN et al, 1979.

3). L'étude des altérations artificielles où l'on part des mêmes produits que ceux des roches et où l'on fait varier les conditions d'attaque pour se rendre compte si les nouveaux produits obtenus sont identiques ou non à ceux de la nature.

Tous ces moyens n'ont pas la même valeur. Les méthodes d'observation et d'analyse doivent avoir la primauté. Les calculs et expérimentations sont destinés à vérifier ou confirmer les hypothèses formulées.

On évoquera successivement la désagrégation, l'arénisation, avant d'examiner en détail l'altération chimique. Au cours de l'étude de celle-ci, on passera en revue les agents responsables, l'héritage et la transformation et le couple lyse-synthèse qui en est l'expression fondamentale. Divers exemples seront donnés dans chaque cas. On examinera également les séquences d'altération qui proposent une vue synthétique des phénomènes.

2. LES DIFFERENTES ETAPES DE L'ALTERATION.

2.1. LA DESAGREGATION concerne le morcellement subi par une roche sous l'influence de facteurs physiques, alors que les facteurs chimiques ne sont jamais totalement absents. Ce morcellement se traduit par la formation de blocs ou cailloux comprenant des agglomérats de nombreux minéraux. Il peut provenir de rupture après la disparition des contraintes nées de la formation de la roche. On peut également observer une véritable exfoliation donnant naissance à des lames de 4 à 5 cm d'épaisseur en surface comme en profondeur. Ce morcellement se produit le plus souvent dans les régions du globe affectées par les glaciers ou bien dans celles où les précipitations sont rares. Ces deux types de régions correspondent en fait à des zones où le contact et la pénétration de l'eau sont très réduits. Les lignes de fractures, les diaclases des roches sont autant de zones de faiblesse à partir desquelles cette désagrégation va s'organiser⁽¹⁾.

Dans les zones de haute latitude concernées par les successions de gel et dégel, les cailloux sont distribués suivant des modèles géométriques assez réguliers.

Dans les zones arides les quantités d'eau qui tombent sur les roches sont faibles mais elles permettent la pénétration de sels souvent hygroscopiques. Les alternances de chaleur et de fraîcheur au cours de la même journée, sont de nature à accélérer l'éclatement de certaines roches. Dans ces régions, le vent vient jouer un rôle particulièrement important en déplaçant les fractions les plus fines et accumulant les sables et les cailloux.

(1). Cette désagrégation est très bien décrite dans les traités de géomorphologie et dans les articles et livres d'auteurs comme BÜDEL, GARNER, OLLIER, TRICART et CAILLEUX, etc..

2.2. Au cours de l'ARENISATION, on assiste à l'individualisation des minéraux des roches. La roche conserve son apparence, demeure massive, les minéraux restent durs, à bords aigus ; beaucoup d'entre eux deviennent opaques. L'épaisseur de l'arène ainsi formée peut atteindre plusieurs mètres. Au milieu des zones arénisées peuvent subsister des boules, de taille très variable, de roches saines.

Malgré les apparences, l'altération chimique a déjà commencé. Cette roche "saine" est déjà altérée en profondeur : les plagioclases sont séricitisés, un début d'hydrolyse concerne les biotites. Dans les arènes proprement dites, la circulation de l'eau est facile et l'hydrolyse a déjà marqué, mais modérément, les minéraux constitutifs. Toutefois, si la terre fine ($< 2\text{mm}$) est déjà importante, la fraction inférieure à $2\mu\text{m}$ est très faible, mais existe (2 à 3%). On constate le départ des alcalins et alcalino-terreux (1 à 4% suivant COLLIER⁽¹⁾, jusqu'à 18% suivant DEJOU⁽²⁾). Dans la fraction argile, on note la formation d'illite, de chlorite et d'interstratifiés tendant vers la vermiculite, tandis que dans la fraction sable les teneurs en minéraux primaires demeurent élevées et l'ensemble peut être qualifié de polycristallin .

Ce type d'arène peut être observé dans la zone tempérée (Massif Central en France) ou dans certaines régions semi-arides de la zone intertropicale. On pense que les arènes, en France⁽³⁾, datent du milieu du Tertiaire et que le climat n'a jamais dû être tropical, ou seulement pendant une période très courte. Les précipitations ont dû y être modérées et l'eau de viscosité relativement élevée, n'a pu pénétrer très profondément.

Dans la zone tropicale semi-aride, la viscosité de l'eau est beaucoup plus faible, mais la quantité d'eau disponible pour l'altération chimique est très réduite par suite de l'évapotranspiration⁽⁴⁾.

(1). COLLIER, 1961 ; (2). DEJOU, 1959 ; (3). BIROT, 1978 (cf.Tab.9-4.)

(4). Voir à ce sujet la carte de la répartition des zones arides publiée par l'UNESCO, 1977.

L'arénisation procède de manière irrégulière, laissant souvent intacts des boules ou des massifs de roche saine. Grâce au jeu de l'érosion, apparaissent en surface des masses de roches connues sous le nom de *tor*, *inselberg* ou *kopje*.

2.3. L'ALTERATION CHIMIQUE devient dominante. L'hydrolyse, très modérée jusqu'alors, s'accélère. Tous les minéraux vulnérables sont atteints. Seuls restent intacts les plus résistants comme le quartz, la magnétite, l'ilménite, les silicates de métamorphisme, la tourmaline, le zircon, pour nommer les plus fréquents. L'ensemble de la masse altérée porte des noms variés comme *altérite*, *lithomarge*, *saprolite*. Ces noms indiquent qu'il y a eu un changement fondamental dans la nature des minéraux touchés par l'altération. L'épaisseur concernée peut atteindre la centaine de mètres. La limite entre l'altérite et la roche-mère saine porte le nom de *front d'altération*. Tout le matériau altéré passe au tamis de 2 mm et la fraction inférieure à 2µm est élevée. Les minéraux argileux 2/1 prédominent d'abord à côté des minéraux primaires inaltérés ; puis la kaolinite, primitivement subordonnée devient, peu à peu, dominante. Les sesquioxydes de fer, les hydroxydes de fer et d'aluminium augmentent ~~peu à peu~~. On observe, en fonction des conditions topographiques climatiques, et aussi du temps, une simplification graduelle de la constitution chimique à mesure que l'altération se développe⁽¹⁾.

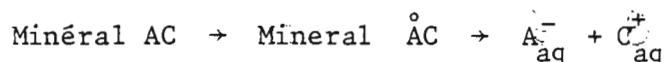
(1). TARDY et al, 1973.

3. RUPTURE ET SYNTHÈSE.

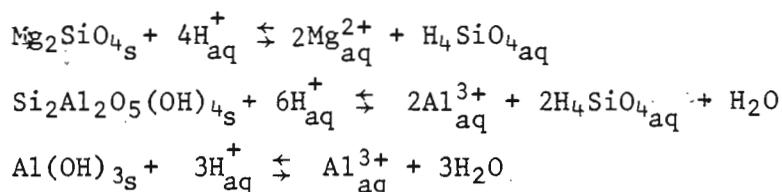
3.1. LES CONDITIONS DE LA RUPTURE.

L'agent essentiel de l'altération est l'eau, sous forme moléculaire, aidée et complétée par les produits qu'elle véhicule. Deux approches sont possibles :

Dans la *première*, la solution obtenue à partir du solide initial contient des espèces dérivées de celui-ci, sans résidu solide. Ce type d'altération peut s'appliquer à des substances très diverses comme l'halite, le gypse, la calcite pour lesquels on peut écrire l'équation :

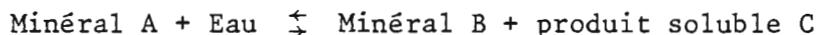


Il peut également s'appliquer à quelques silicates comme un péridot, une kaolinite ou un hydroxyde comme la gibbsite :



Dans tous ces cas (si le minéral est pur, bien entendu), il n'y a pas de résidu ; le minéral initial a subi une véritable *dissolution congruente*.

Dans la *seconde*, la solution contient un produit soluble C et le minéral initial A est remplacé par un nouveau minéral B.



Les minéraux A et B sont des produits solides généralement peu solubles ; les réactions sont très lentes et l'équilibre long à s'établir. Il s'agit d'une *dissolution non congruente*.

de concevoir l'altération sous un aspect essentiellement cinétique⁽¹⁾ et d'apprécier toutes les étapes intermédiaires à prendre en compte.

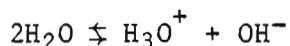
L'on va examiner, à l'aide de quelques exemples concrets, la manière dont intervient l'eau sur certains constituants des roches et des sols.

Tout un ensemble de mécanismes assurent la *destruction* d'un édifice initial primaire ou secondaire, quel que soit son origine ou son mode d'action, on la nommera dans la suite de ce texte : LYSE. C'est la phase destructrice qui décompose un minéral en ses éléments constitutifs, ions et acide silicique. Elle n'est jamais incomplète mais totale (sans quoi on demeure dans le domaine des transformations). On peut la nuancer en hydrolyse à pH modérément acide, en acidolyse à pH très bas, en ferrolyse où l'influence du fer est dominante etc.

A cette phase destructrice va succéder, très rapidement, une phase de synthèse ou de création de constituants nouveaux, liés étroitement aux conditions du milieu (pH, drainage etc.).

Lors de la dissolution des sels fortement, moyennement ou faiblement solubles, les ions constitutifs sont séparés dans l'eau et passent en solution. L'eau peut également provoquer la mise en solution de divers silicates de magnésium. Elle assure l'évacuation des produits formés au cours de l'altération comme l'acide silicique monomère non ionisé.

L'*hydrolyse* provoque la destruction des molécules complexes que constituent les divers silicates primaires et secondaires. L'eau agit par ses molécules dissociées en très petit nombre.

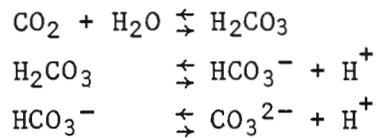


Mais l'eau intervient également par la dissociation d'autres substances qui y sont elles-mêmes dissoutes car il n'y a jamais d'eau pure.

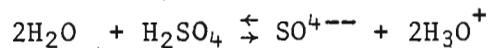
(1). DELMAS, 1979.

comme au laboratoire. Celles-ci fournissent des cations H_3O^+ et divers anions minéraux ou organiques qui participent également aux réactions. C'est l'*acidolyse*⁽¹⁾.

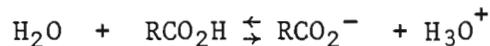
La dissolution du gaz carbonique dans l'eau est une opération fondamentale et permanente qui est réglée et par sa pression partielle dans l'atmosphère, $3,1 \cdot 10^{-4}$ atm, et par sa pression partielle dans l'atmosphère du sol où elle peut être de 10^{-2} atm. L'intervention du gaz carbonique est importante à la fois dans les pays chauds et dans les pays froids.



Les acides minéraux forts, tels que l'acide sulfurique, sont fournis aux sols dans certaines zones hydromorphes (sols sulfatés acides) lors de l'oxydation des sulfures ; au voisinage des grands centres industriels⁽²⁾ ; au cours des éruptions volcaniques (cf. chapitre 15) où l'atmosphère est riche en anhydride sulfureux, facilement transformé en acide sulfurique.



Les acides organiques provenant du métabolisme des matières organiques du sol, de toutes origines, mais surtout végétales, se dissocient :



Les anions organiques peuvent intervenir à leur tour lorsque les conditions de minéralisation de ces produits en acide carbonique sont ralenties. Ceci a lieu sous toutes les latitudes. C'est alors la *chéluviation*⁽³⁾ ou *complexolyse*⁽⁴⁾ qui vient s'ajouter à l'acidolyse précédente.

(1). PEDRO et al 1974 ; (2). Les "Pluies acides" dues aux acides nitrique et sulfurique ont été décrites par LIKENS et al 1979 ; (3). SWINDALE et JACKSON, 1956 ; (4). PEDRO et SCHERER, 1974 ; PEDRO et MELFI, 1978.

Les ions peuvent être fournis également au cours des processus saisonniers d'oxydo-réduction qui ont lieu dans des sols alternativement engorgés d'eau puis drainés et aérés. Il se produit alors une attaque de minéraux suivant un processus particulier, la *ferrolyse*⁽¹⁾. L'apparition d'ions H^+ aura lieu au cours des phases oxydantes et réductrices par suite des changements de valence du fer, mais aussi du soufre. Les ions H^+ serviront, en particulier, à la destruction des minéraux argileux (cf. chapitre 10).

Divers chercheurs⁽²⁾ font appel à un mécanisme où intervient une dessiccation poussée des sols qui provoque, lorsque les argiles se déshydratent, une ionisation de l'eau au contact des métaux et la création d'une acidité nouvelle de surface. Ce nouveau lot d'ions H^+ participera à la *lyse par ultradessiccation*.

Dans des conditions alcalines ou fortement alcalines apparaissent, en abondance, des ions OH^- . Dans ces conditions, l'aluminium passe en solution sous forme d' $Al(OH)_4^-$ où il est en position tétraédrique, et non plus octaédrique, comme précédemment. C'est l'*alcali-lyse*.

Tous les mécanismes envisagés précédemment aboutissent à la rupture ou *lyse* des structures initiales (primaires ou secondaires). Celle-ci est totale avec production d'ions ou de constituants nouveaux solubles (comme H_4SiO_4) qui vont se combiner entre eux ou avec l'eau et précipiter ou bien disparaître. C'est à ce moment que la synthèse a lieu.

(1). BRINKMAN, 1970 ; (2). FRIPIAT et HERBILLON, 1969 ; FRIPIAT, 1971 ; CHAUVEL, 1977 ; CHAUVEL et PEDRO, 1978 ; CHAUSSIDON et PEDRO, 1979.

3.2. LES CONDITIONS DE LA SYNTHÈSE.

Toutes les destructions précédentes et les synthèses sont conditionnées par le milieu dans lequel elles se déroulent.

La "réaction" est importante. Au cours de la complexolyse, de l'acidolyse, le pH peut être *très acide* (moins de 3,0). Avec de telles acidités, le fer peut être expulsé des structures auxquelles il appartenait et passer à l'état ionique. Ceci se produit en cas d'abondance d'acides minéraux (sulfurique par exemple) ou organiques, lorsque ceux-ci ne sont pas détruits par les micro-organismes. Cette acidité ne peut être obtenue par le seul acide carbonique.

Si le pH est *moins acide* (3 à 5), des produits ferriques peuvent apparaître : (hydroxydes, jarosites). Tandis que les produits aluminieux donnent des ions Al^{3+} qui peuvent passer en solution. Cette acidité provient des acides minéraux et organiques. Celle qui est due au gaz carbonique peut y contribuer.

De part et d'autre de la *neutralité*, ^{une lyse} ~~l'acidolyse~~ modérée est produite surtout par l'acide carbonique. Ni le fer ni l'aluminium ne sont exportés, car leurs hydroxydes sont insolubles et leurs possibilités de réaction avec la silice élevée. Par contre, le magnésium peut demeurer encore en solution.

Si le pH est *nettement alcalin*, par exemple au-dessus de 9,0, l'aluminium est dissous ; la solubilité de la silice augmente brusquement. Des réactions sont possibles entre silice d'une part, fer, aluminium, magnésium d'autre part, pour former des minéraux nouveaux, différents de la gamme possible en milieu acide.

Le *potentiel redox* du milieu intervient également sur les ions libérés par la lyse. Ses effets portent sur le fer, le manganèse, le soufre. L'eau peut fonctionner comme réducteur et favoriser la solubilisation de certains produits.

Un troisième facteur va intervenir, c'est le *drainage*⁽¹⁾. Il concerne la facilité de circulation de l'eau dans le milieu et les possibilités d'évacuation. Souvent, il y a exportation de produits solubles (comme les cations et la silice). Mais différentes intensités peuvent favoriser tel hydroxyde ou tel minéral argileux.

Si le drainage est important, on obtient des hydroxydes d'aluminium, s'il est modéré, de la kaolinite. Lorsque des cations alcalins et davantage de silice restent présents il se forme une gamme de minéraux 2/1.

En cas d'évaporation importante avec concentration de sels, il y a synthèse de minéraux argileux 2/1, de palygorskites, à côté de sels variés.

Par conséquent, *rupture et synthèse* paraissent difficilement dissociables, et aucune création de minéral nouveau n'apparaît possible sans la destruction préalable des structures initiales. Il n'y a, en effet, aucune parenté structurale entre un feldspath et une kaolinite ou une gibbsite qui en dérivent.

Toutefois, il existe des constituants primaires qui peuvent présenter une parenté très grande avec celle des minéraux du sol. C'est le cas des *transformations* (micas en vermiculites et montmorillonites par exemple). Enfin, certains constituants paraissent rebelles à toute modification, ou tout au moins résistent très longtemps. Ils se retrouvent dans le sol par *héritage*.

Dans le domaine de l'altération, les transformations par *dégradation* sont les plus fréquentes, lorsque le drainage est important : pertes d'ions accompagnées de modification du réseau (en milieu ouvert et drainant).

(1). En anglais "leaching".

4. LA DISSOLUTION.

Au cours de la dissolution, l'eau intervient essentiellement sous forme moléculaire. Elle est susceptible d'enlever tous les produits ionisés qui préexistent dans les sols. Elle est également susceptible de faire disparaître du sol ceux qui ont été formés au cours de l'altération, comme l'acide silicique et certains sels.

La dissolution a été longuement étudiée au cours du chapitre 10. Il en sera encore question dans les chapitres 15 et 16. On y renvoie donc ; on examine la dissolution de quelques sels allant du chlorure de sodium (très soluble) au carbonate de calcium (très peu soluble). On n'insiste ici que sur le double aspect dissolution-précipitation. Dans plusieurs cas, les sels sont totalement, ou partiellement exportés du profil. Certains sédiments calcaires supportent des sols peu épais, renfermant des débris de roches semblables ou identifiables à celles qui se trouvent au-dessous⁽¹⁾. Ailleurs, il y a élimination du calcaire et le sol est dit décalcarifié. Dans ces cas, le carbonate de calcium primaire participe à la pédogenèse en fournissant des ions calcium au sol. Ceux-ci, à leur tour, peuvent être complètement éliminés. La partie minérale est formée alors par les résidus non carbonatés du calcaire. Même peu abondants, ils s'accumulent sur place et servent de matériau originel aux sols. C'est le cas de nombreux sols fersiallitiques et ferrallitiques de la zone intertropicale. Mais, on peut constater aussi toute une série d'intermédiaires entre la roche calcaire quasi-inaltérée et les sols à divers stades de développement⁽²⁾.

(1). Accompagnés de sels reprécipités ; (2). DUCHAUFOR, 1977.

D'autres substances considérées comme très peu solubles, sont constituées par des formes variées de silice. Le quartz a une solubilité qui n'est pas négligeable de 4 à 6 ppm. FAUCK et al⁽¹⁾ ont montré qu'en Afrique occidentale, des grès et sables pouvaient être considérés comme l'origine des silicifications qui se produisaient dans le paysage.

L'altération du quartz proprement dit, a été étudiée à l'aide de microscope à balayage par LENEUF⁽²⁾ qui a photographié la surface de cristaux, percée de cavités, de cavernes plus ou moins profondes, prouvant que la dissolution était en cours. CLAISSE⁽³⁾ a poussé les investigations en broyant des quartz altérés. Il a montré que, dans ces cavernes, existait de la silice amorphe (5 à 6%) beaucoup plus soluble et que cette silice pouvait servir à la synthèse des minéraux argileux du sol. La silice du quartz, au même titre que celle des silicates, est donc une source possible pour les silicifications et les minéraux argileux.

Une donnée particulièrement intéressante, concernant la solubilité des diverses formes de silice est leur vitesse de solubilisation. Elle a été estimée par LENEUF⁽⁴⁾ en Côte d'Ivoire, sur les granites et granodiorites. Pour altérer un mètre de roche saine, le temps nécessaire serait compris entre 20.000 et 70.000 ans. Dans le premier cas, il s'agit seulement de silicates, dans le second, de silicates et de quartz. En zone très humide, le temps moyen nécessaire serait de l'ordre de 50.000 ans, en zone sèche 120.000 ans. Toutes ces estimations résultent de la mesure de la teneur en silice de solutions prélevées à la base des profils. Avec une approche différente, STRAKHOV⁽⁵⁾ indique un mode de calcul qui permet d'aboutir à des chiffres du même ordre de grandeur. En Europe et en Amérique du nord, il ne faut jamais

(1). FAUCK, 1972 ; FAUCK et MILLOT, 1973 ; (2). LENEUF, 1973 ;
 (3). CLAISSE, 1972 ; (4). LENEUF, 1959 ; (5). STRAKHOV, 1967.

perdre de vue les grands événements du Quaternaire qui ont provoqué la dénudation des roches sur de grandes surfaces et ramené le facteur temps à sa plus simple expression après le retrait des glaces. Seuls 15.000 à 25.000 ans sont disponibles, ce qui correspond à une possibilité d'altération de quelques centimètres.

La dissolution peut porter non seulement sur les constituants solubilisables du sol comme les sels et la silice, mais également sur des produits provenant de la destruction des constituants primaires ou secondaires des sols. C'est le cas, en particulier des silicates d'aluminium, de fer et de magnésium, dans lesquels existent également des métaux alcalins et alcalino-terreux. La silice va passer en solution, sous forme d'acide silicique monomère, tandis que les métaux alcalino-terreux et alcalins passent en solution sous forme de bicarbonates. Les métaux fer et aluminium pourront participer à la formation de nouveaux produits.

On peut envisager, pour des constituants réputés difficilement solubles, une véritable dissolution lorsque le pH devient très acide ou très alcalin. C'est le cas de la kaolinite ou de la gibbsite qui passent alors entièrement en solution (cf. chapitre 18).

5. L'ALTERATION DES SILICATES.

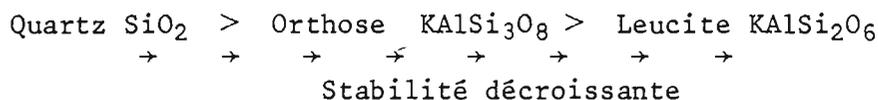
5.1. STABILITE DES SILICATES.

L'altération de quelques silicates va être examinée, ainsi que leur comportement au cours de celle-ci et la nature des divers produits possibles. Un certain nombre de caractéristiques générales concernant leur *stabilité* peut être indiquée dès maintenant.

1 - La stabilité augmente avec le *degré* de *condensation* du réseau.

La stabilité est moindre lorsque les tétraèdres de silice sont séparés comme dans les *orthosilicates* (péridots). Elle augmente lorsque l'on passe à des chaînes simples (*pyroxènes*) ou doubles (*amphiboles*). Elle augmente encore lorsque l'on passe à des feuillets (*micas*). La stabilité la plus forte correspond aux réseaux tridimensionnels (*quartz* et *feldspaths*) (cf. chapitre 2).

2 - La stabilité dans un groupe décroît lorsqu'augmentent les substitutions de Si par Al, ce qui entraîne l'augmentation du nombre des ions alcalins, dans le réseau :



3 - La stabilité décroît quand l'électronégativité diminue :

L'*hypersthène* $(\text{Mg}, \text{Fe}^{II})\text{SiO}_3$ est plus stable que la *wollastonite* $\text{Ca}_3(\text{SiO}_3)_2$.

4 - La stabilité augmente avec la solidité des polyèdres ion-oxygène.

L'*olivine*, $(\text{Mg}, \text{Fe}^{II})_2\text{SiO}_4$ est moins stable que le *zircon* ZrSiO_4

Les minéraux ferromagnésiens s'altèrent plus rapidement, en régime humide, que les feldspaths alcalins ou alcalino-terreux. Ceci paraît pouvoir être attribué à la présence de fer ferreux qui est plus facilement solubilisé, sans qu'un précipité d'hydroxyde ferrique ne vienne

former une protection contre l'altération ultérieure⁽¹⁾, ce qui est réalisé en régime semi-aride.

Au cours de l'altération, on observe un certain nombre de changements généraux ou propres à quelques minéraux :

a) Perte des cations Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , ou Ca^{2+} en grande partie ou en quasi-totalité.

b) Perte de silice, partielle ou totale. La perte partielle de la silice est la règle dans le cas de silicates d'aluminium primaires en raison de la très grande réactivité entre la silice et entre l'aluminium, la perte totale ne se produit que dans des cas particuliers (drainage très efficace) et lorsqu'on dispose d'un temps très long. Par contre, dans le cas de silicates primaires ferromagnésiens, si la perte partielle est toujours possible, la perte totale est très fréquente en raison de la réactivité beaucoup moins forte entre silice d'une part et fer et magnésium d'autre part.

c) Diminution des tétraèdres et augmentation du nombre des octaèdres. Ceci est particulièrement observable dans le cas de silicates d'aluminium. Les tétraèdres de silice tendent à décroître sinon à disparaître ; les aluminium se placent au centre d'octaèdres. A la limite, il ne reste plus que des octaèdres.

d) Augmentation des molécules d'eau adsorbées ou introduites entre les feuillets, puis disparition de celles-ci et augmentation des oxydriles dans les hydroxydes.

5.2. LYSE EN MILIEU MODEREMENT ACIDE.

La lyse en milieu modérément acide, généralement appelée *hydrolyse*, est provoquée par une eau normalement chargée en gaz carbonique, c'est-à-dire lorsque la pression partielle est voisine de $10^{-3,5}$ atm.

(1). LOUGHNAN, 1969 ; OLLIER, 1969 ; SIEVER et WOODFORD, 1979.

Cette eau est légèrement acide et son pH voisin de 5,6. A l'acide carbonique peuvent s'adjoindre des acides organiques provenant des transformations de la matière organique du sol. Mais, tant que le pH n'est pas très acide, leur action se différencie peu de celle de l'acide carbonique.

L'action de l'eau est due à sa dissociation, à son caractère polaire qui fait que les oxygènes sont attirés par les métaux. Les ions H^+ qu'elle contient sont très petits et vont servir à déloger ces métaux. La température augmente la dissociation de l'eau⁽¹⁾. PICKERING⁽²⁾ montre que l'hydrolyse a lieu partout sur la terre, quelle que soit la température (au-dessus de $0^{\circ}C$) ; il en conclut qu'il y a des différences de degré mais non de nature. Il n'y a donc pas une altération tropicale particulière, différente de celle qu'on peut observer ailleurs.

A. ALTERATION D'UN SILICATE DE MAGNESIUM.

Deux types de silicates sont abondants dans les roches : les péridots, les pyroxènes (comme les hypersthènes, cf. chapitre 2).

Les premiers sont constitués par des tétraèdres de silice non jointifs mais reliés par l'intermédiaire de magnésium ou de fer ferreux. Dans les seconds, les tétraèdres sont jointifs par les sommets.

Parmi les *péridots*, on connaît deux termes extrêmes : la *Fayalite* Mg_2SiO_4 et la *Forstérite* Fe_2SiO_4 . Les *Olivines* peuvent s'écrire $(Fe^{2+}, Mg^{2+})_2SiO_4$ avec dominance du magnésium sur le fer.

Parmi les *pyroxènes*, on connaît également les deux termes extrêmes *Enstatite* $MgSiO_3$ et *Ferrosilite* $FeSiO_3$. L'*hypersthène* est $(Fe, Mg)SiO_3$ avec 30 à 50% de magnésium.

(1). Le coefficient de dissociation passe de $10^{-14.9}$ à $0^{\circ}C$ à $10^{-14.0}$ à $25^{\circ}C$ et $10^{-13.0}$ à $60^{\circ}C$.

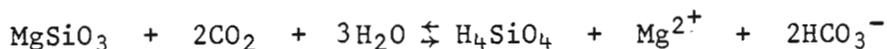
(2). PICKERING, 1962.

Le comportement au cours de l'altération d'un orthosilicate et d'un inosilicate est peu différent. L'enlèvement des métaux est relativement facile. Les orthosilicates ne présentent pas de liaisons Si-O-Si, tandis que dans les inosilicates ces liaisons sont peu solides. Dans des conditions d'acidité modérée et de bon drainage, le silicate (par exemple l'enstatite) est détruit (dissolution congruente).

Dans le cas d'eau pure :



Dans le cas d'eau et gaz carbonique :



Dans l'un et l'autre cas, la destruction du silicate est complète. Les $\text{pK}_A^{(1)}$ de l'acide silicique (9,4 - 12,0) étant plus élevés que celui de l'acide carbonique (6,4), ce dernier viendra à bout de l'enstatite. Le résultat est l'enlèvement total de la silice sous forme d'acide silicique, et du magnésium sous forme de bicarbonate, qui sont éliminés du sol.

Lorsque du fer ferreux est présent dans la structure (hypersthène ou olivine), il est oxydé en fer ferrique qui précipite sous forme d'hydroxyde (cf. Fig.13-11).

Le produit de l'altération d'une péridotite (comme l'harzburgite) en milieu modérément acide et sous bon drainage est donc presque entièrement constitué par des hydroxydes ferriques (et/ou des oxydes). Cette roche pouvant renfermer quelques pourcents de plagioclases, origine de l'aluminium, on peut observer de faibles quantités de kaolinite ou de gibbsite. Par ailleurs, les péridotites étant plus souvent "minéralisées", le produit de l'altération contiendra également, des oxydes de chrome, cobalt et nickel. Ceci se produit en Nouvelle-Calédonie, à Cuba, aux Philippines.

(1). cf. Chapitre 9, tableau C.

B. ALTERATION D'UN ALUMINOSILICATE : TECTOSILICATE.

Les données concernant l'altération des feldspaths peuvent s'appliquer, dans une certaine mesure, aux amphiboles. L'altération des orthoclases et plagioclases est un problème important en raison de l'abondance de ces minéraux dans les roches.

Il existe deux sortes d'^{ions}éléments dans ces minéraux : des Si^{4+} , partiellement substitués par Al^{3+} dans les tétraèdres, d'où un déficit de charge, et des K^+ , Na^+ ou Ca^{2+} qui équilibrent ce déficit.

L'action hydrolysante de l'eau dans les feldspaths a été expliquée par FREDERICKSON⁽¹⁾ de la manière suivante. Les tétraèdres non saturés (Al-Si) donnent à chaque face une charge négative nette. Les molécules d'eau s'orientent de manière à ce que les charges positives viennent au contact de la surface. Les ions H^+ pénètrent dans le réseau dans la zone où sont présents les métaux. Na^+ est coordonné avec 9 oxygènes voisins et sa charge positive est distribuée entre 9 oxygènes ; si bien que les liaisons sont faibles et facilement rompues par H^+ . Le réseau est ainsi d'abord déséquilibré puis détruit. Si-O-Si et Si-O-Al constituent néanmoins des liaisons particulièrement solides. STÖBER⁽²⁾ écrit "qu'une forte énergie d'activation est nécessaire pour en venir à bout". Mais, tous les agents de rupture, comme les acides minéraux (carbonique, sulfurique, nitrique et autres) et organiques arrivent à les détruire. Ils permettent la formation d'acide silicique et d'ions aluminium. Mais contrairement aux couples silice/magnésium et silice/fer qui réagissent difficilement entre eux aux pH acides, silice et aluminium réagissent immédiatement dans une large gamme de pH. Le produit obtenu dépendra des conditions de drainage.

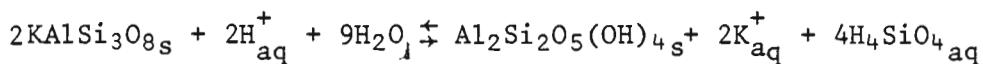
(1). FREDERICKSON, 1951 ; (2) STÖBER, 1967 cité par KITTRICK, 1969.

Dans le cas d'une acidité modérée et de bon drainage, une élimination des cations alcalins et alcalino-terreux sous forme de bicarbonates et d'une partie de la silice permet la synthèse de la kaolinite. En situation de très bon drainage, la silice peut être évacuée plus complètement et la gibbsite précipite.

Dans les conditions naturelles, la présence de kaolinite seule est très fréquente ; la présence simultanée de kaolinite et de gibbsite ne sont pas rares non plus, mais pour obtenir de la gibbsite seule, il est nécessaire de disposer à la fois d'un temps très long et d'un très bon drainage, ce qui ne se produit qu'en des zones très limitées (cf. chapitre 18).

OBTENTION DE LA KAOLINITE à partir de microcline et d'anorthite qui représentent deux feldspaths différents (1).

a). *Cas du microcline.*



L'application de la loi d'action de masse à cette réaction, en tenant compte que les activités du microcline, de la kaolinite et de l'eau peuvent être considérées comme égales à 1, s'écrit :

$$K_e = \frac{[\text{K}^+]^2}{[\text{H}^+]^2} [\text{H}_4\text{SiO}_4]^4$$

Deux modes d'expression sont possibles :

$$1/2 \log K_e = \log \frac{[\text{K}^+]}{[\text{H}^+]} + 2 \log [\text{H}_4\text{SiO}_4]$$

ou bien : $pK_e = 4p\text{H}_4\text{SiO}_4 + 2p\text{K}^+ - 2p\text{H}$

soit $p\text{H} - p\text{K}^+ = 2p\text{H}_4\text{SiO}_4 - \frac{1}{2}pK_e$

(1). PEDRO, 1978.

Le calcul de l'énergie libre de réaction donne pour le microcline⁽¹⁾.

$$\begin{aligned}\Delta G_r^\circ &= \Delta G_f^\circ (\text{produits}) - \Delta G_f^\circ (\text{réactifs}) \\ &= [-903,8 + 2(-67,7) + 4(-313,0)] \\ &\quad - [9(-56,7) + 2(-892,8)] \\ &= -2291,2 + 2295,9\end{aligned}$$

$$\Delta G_r^\circ = +4,7 \text{ KCal}$$

$$\text{d'où } \log K_e = -\frac{4,7}{1,364} = -3,4$$

Les deux équations précédentes peuvent s'écrire :

$$-1,7 = \log \frac{[K^+]}{[H^+]} + 2 \log [H_4SiO_4]$$

$$\text{et } \text{pH} - \text{pK}^+ = 2\text{pH}_4\text{SiO}_4 - 1,7$$

Ces équations pourront servir à étudier les variations de H_4SiO_4 en fonction de $\frac{K^+}{H^+}$

La valeur positive de ΔG_r pour cette équation montre qu'elle est assez difficile à réaliser dans les conditions naturelles. Il faut de fortes quantités d'eau et un très bon drainage pour éliminer la silice et les ions potassium.

b). *Cas de l'anorthite.*



L'application de la loi d'action de masse donne :

$$K_e = \frac{[Ca^{2+}]}{[H^+]^2}$$

$$1/2 \log K_e = \log \frac{[Ca^{2+}]^{1/2}}{[H^+]}$$

$$\text{ou bien : } \text{pK} = \text{pCa}^{2+} - 2\text{pH}$$

$$\text{pH} - 1/2\text{pCa}^{2+} = -1/2\text{pK}_e$$

(1). Les calculs ont été effectués avec les valeurs de CHAO CHSIA CHEN, 1975 pour le microcline et l'anorthite et les autres valeurs sont de KITTRICK, 1977-1980.

Calcul de l'énergie libre de réaction :

$$\begin{aligned}\Delta G_r^\circ &= [(-903,8) + (-132,2)] \\ &\quad - [(-56,7) + (-955,6)] \\ &= -1036,0 + 1012,3\end{aligned}$$

$$\Delta G_r^\circ = -23,7 \text{ Kcal}$$

$$\text{d'où } \log K_e = \frac{23,7}{1,364} = 17,3$$

Les deux équations peuvent donc s'écrire :

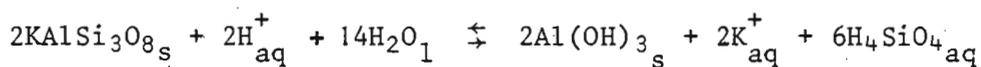
$$8,65 = \log \frac{[\text{Ca}^{2+}]^{1/2}}{[\text{H}^+]}$$

$$\text{et } \text{pH} - \frac{1}{2} \text{pCa}^{2+} = -8,65$$

L'altération de l'anorthite en kaolinite est donc beaucoup plus facile que la précédente. Toute la silice libérée est consommée pour synthétiser de la kaolinite.

OBTENTION DE LA GIBBSITE. Avec le temps, si les conditions précédentes d'altération et de drainage se maintiennent et se poursuivent, la désilicification peut aboutir à l'obtention d'un nouveau constituant, la *gibbsite*.

a). Cas du *microcline*.



Appliquons la loi d'action de masse :

$$K_e = \frac{[\text{K}^+]^2}{[\text{H}^+]^2} [\text{H}_4\text{SiO}_4]^6$$

Ce qui peut s'écrire :

$$\frac{1}{2} \log K_e = \log \frac{[\text{K}^+]}{[\text{H}^+]} + 3 \log [\text{H}_4\text{SiO}_4]$$

$$\text{ou bien : } \text{p}K_e = 6\text{pH}_4\text{SiO}_4 + 2\text{pK}^+ - 2\text{pH}$$

$$\text{pH} - \text{pK}^+ = 3\text{pH}_4\text{SiO}_4 - \frac{1}{2} \text{p}K_e$$

Calcul de l'énergie libre de réaction :

$$\Delta G_r^\circ = +2 (-274,2) + 2 (-67,7) + 6 (-313,0) \\ - [2(-892,8) + 14 (-56,7)]$$

$$\Delta G_r^\circ = + 17,6 \text{ Kcal}$$

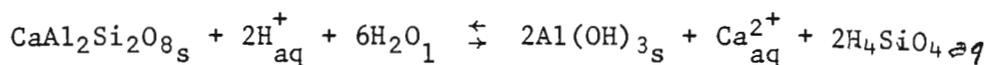
$$\log K_e = \frac{+17,6}{-1,364} = -12,90$$

Les équations précédentes peuvent s'écrire :

$$-6,45 = \log \frac{[K^+]}{[H^+]} + 3 \log [H_4SiO_4]$$

et
$$pH - pK^+ = 3pH_4SiO_4 + 6,45$$

b). Cas de l'*amorphite*.



La loi d'action de masse s'écrit :

$$K_e = \frac{[Ca^{2+}]}{[H^+]^2} [H_4SiO_4]^2$$

D'où l'on tire :

$$1/2 \log K_e = \log \frac{[Ca^{2+}]^{1/2}}{[H^+]} + 2 \log [H_4SiO_4]$$

et
$$pK_e = pCa^{2+} - 2pH + 2p [H_4SiO_4]$$

ou
$$pH - \frac{1}{2} pCa^{2+} = pH_4SiO_4 - \frac{1}{2} pK_e$$

Calcul de l'énergie libre de réaction :

$$\Delta G_r^\circ = 2 (-274,2) + (-132,2) + 2 (-313,0) \\ - [(-906,2) + (-56,7)]$$

$$\Delta G_r^\circ = -60,2 \text{ Kcal}$$

$$\log K_e = \frac{-60,2}{-1,364} = 44,1$$

Les deux réactions peuvent s'écrire :

$$22,05 = \log \frac{[\text{Ca}^{2+}]^{1/2}}{[\text{H}^+]} + 2 \log [\text{H}_4\text{SiO}_4]$$

$$\text{pH} - \frac{1}{2} \text{pCa}^{2+} = 2\text{pH}_4\text{SiO}_4 + 22,05 \text{pK}_e$$

De cet ensemble de résultats, on peut déjà faire quelques observations :

. L'altération du microcline en kaolinite et en gibbsite est une opération difficile puisque les valeurs de l'énergie libre de réaction sont positives (respectivement +4,7 et + 17,6 KCal). Il faut, pour que la réaction se déroule dans le sens désiré, consommer une quantité d'eau importante (respectivement 9 et 14 molécules). On peut donc considérer que ces réactions ne pourront avoir lieu qu'en cas d'eau abondante et de très bon drainage pour éliminer les ions potassiques et l'acide silicique formés.

. L'altération de l'anorthite est, au contraire, beaucoup plus facile puisque les énergies libres de réactions sont toujours fortement négatives (respectivement -23,7 et -60,2 KCal) avec une consommation d'eau modérée (respectivement 1 et 6 molécules d'eau). L'altération de l'anorthite en kaolinite, puis en gibbsite, est donc relativement aisée, vu les faibles quantités d'acide silicique à évacuer.

C. ALTERATION D'UN MICA.

L'altération d'un mica est une affaire très complexe qui a donné lieu à des publications en nombre considérable. On examine le cas d'un mica trioctaédrique ferro-magnésien, et celui d'un mica dioctaédrique alumineux.

Si l'on part d'une mica trioctaédrique, la biotite⁽¹⁾, il se produit une succession d'opérations qui conduisent à une vermiculite et une montmorillonite :

(1). JACKSON, 1968 ; PATON, 1978.

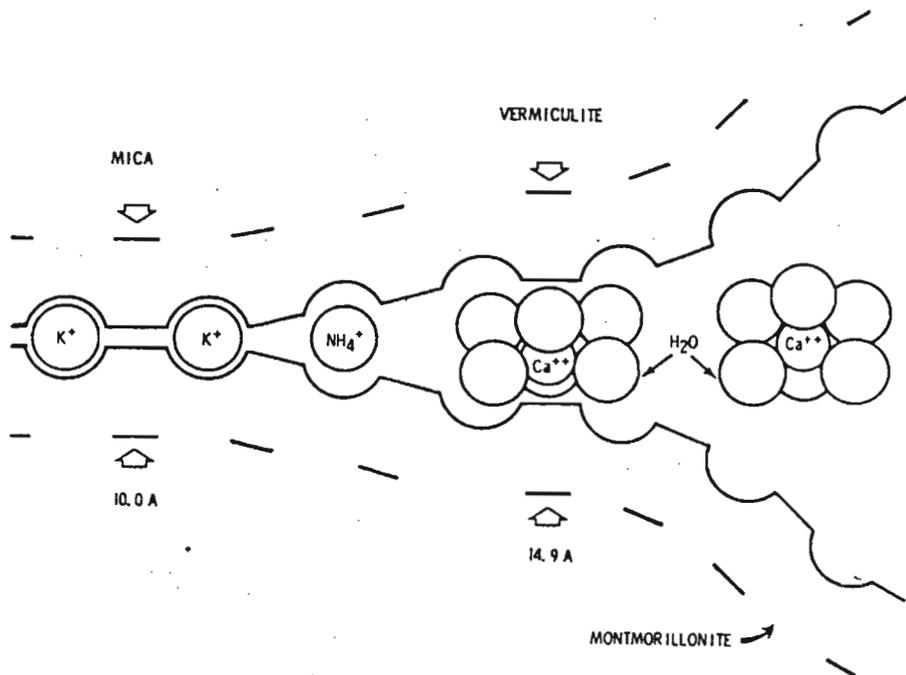


Fig.14-1 : Schéma de JACKSON (1968). Ouverture d'un mica en vermiculite puis en montmorillonite.

- L'oxydation du fer ferreux. (Il est difficile d'obtenir une biotite où le Fe^{2+} s'oxyde en Fe^{3+} sans rupture du réseau) : en même temps que le fer s'oxyde, il y a expulsion du réseau de Mg^{2+} , Mn^{2+} et Fe^{2+} , pour maintenir l'équilibre des charges.

- La perte des tenons potassium. Le départ des ions potassium entourés chacun de douze oxygène et leur remplacement par d'autres ions comme Na^+ , Ca^{2+} ou Mg^{2+} , entourés d'eau est une étape importante. Si l'on traite une biotite par du diphénylborate pour déplacer le potassium, les biotites à Fe^{2+} perdent beaucoup plus de potassium que celles à Fe^{3+} : la biotite ferrique résiste mieux que la biotite ferreuse.

- Le magnésium du feuillet vient se localiser, en partie, entre les feuillets.

- Le feuillet passe de 10 Å à 14 Å avec introduction de molécules d'eau.

On aboutit successivement à une vermiculite puis à une smectite (Fig.14.1). Mais l'altération peut se poursuivre bien au-delà et la smectite peut être détruite à son tour pour aboutir à des hydroxydes de fer accompagnés ou non de kaolinite et de gibbsite, suivant l'abondance ou non d'aluminium.

Une phlogopite perd son magnésium et laisse surtout des hydroxydes de fer tandis qu'une biotite laisse un résidu mixte de kaolinite et d'hydroxydes de fer et d'aluminium.

L'altération d'un *mica dioctaédrique*, la *muscovite*⁽¹⁾, est réputée beaucoup plus difficile. Mais, en l'absence de fer ferreux, on peut distinguer plusieurs étapes où l'on observe :

(1). PATON, 1978 ; COLEMAN, 1962 ; TARDY, 1969.

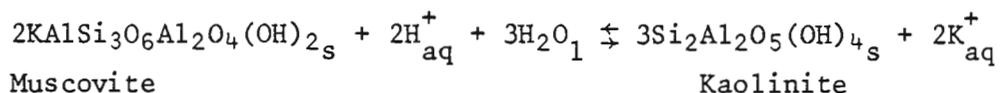
- la disparition du potassium.
- l'augmentation de l'espacement de 10 à 17 Å.
- l'augmentation de la surface spécifique.
- l'augmentation de la C.E.C.

On passe ainsi successivement de la muscovite à l'illite puis à la vermiculite et la montmorillonite.

Mais ces stades peuvent être également dépassés avec : rupture de la structure, diminution du rapport silice/alumine, sortie des aluminium des sites tétraédriques pour occuper des sites octaédriques, apparition d'aluminium échangeable qui peut soit réagir avec l'acide silicique pour donner une kandite, soit précipiter sous forme de gibbsite.

Toutes ces étapes peuvent être retrouvées aussi bien en milieu tempéré (avec prédominance des premières), qu'en milieu tropical (où il n'est pas rare de trouver des paillettes de muscovite peu altérées).

a). *Altération de la muscovite en kaolinite.*



La loi d'action de masse s'écrit :

$$K_e = \frac{[\text{K}^+]^2}{[\text{H}^+]^2}$$

$$1/2 \log K_e = \log \frac{[\text{K}^+]}{[\text{H}^+]}$$

ou bien $\text{pH} - \text{pK}^+ = -\frac{1}{2} \text{p}K_e$

Le calcul de l'énergie libre de réaction s'écrit :

$$\begin{aligned} \Delta G_r^\circ &= [3 (-903,8) + 2 (-67,7)] \\ &\quad - [2 (-1330,1) + 3 (-56,7)] \\ &= -2846,8 + 2830,3 \end{aligned}$$

$$\Delta G_r^\circ = -16,5 \text{ KCal}$$

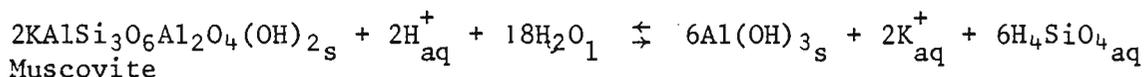
$$\log K_e = \frac{-16,5}{-1,364} = +12,1$$

$$\log \frac{[K^+]}{[H^+]} = +6,05$$

et $\text{pH} - \text{pK}^+ = 6,05$

L'altération de la muscovite en kaolinite ne met pas en mouvement de silice, comme pour l'anorthite. Mais la structure de la muscovite doit être entièrement détruite pour former de la kaolinite.

b). *Altération en gibbsite.*



Application de la loi d'action de masse :

$$K_e = \frac{[K^+]^2}{[H^+]^2} [\text{H}_4\text{SiO}_4]^6$$

où $\frac{1}{2} \log K_e = \log \frac{[K^+]}{[H^+]} [\text{H}_4\text{SiO}_4]^3$

et $\text{pH} - \text{pK}^+ = 3\text{pH}_4\text{SiO}_4 - \frac{1}{2}\text{pK}_e$

Calcul de l'énergie libre de formation :

$$\Delta G_r^\circ = [6(-274,2) + 2(-67,7) + 6(-313,0)]$$

$$- [2(-1330,1) + 18(-56,7)]$$

$$= -3.658,6 + 3680,8$$

$$\Delta G_r^\circ = +22,2 \text{ KCal}$$

$$\log K_e = -\frac{22,2}{1,364} = -16,0$$

$$8,0 = \log \frac{[K^+]}{[H^+]} [\text{H}_4\text{SiO}_4]^3$$

$$\text{pH} - \text{pK}^+ = 3\text{pH}_4\text{SiO}_4 + 8,0$$

Ces résultats montrent que l'altération en kaolinite est possible, mais que le passage à la gibbsite est difficile.

D. ALTERATION D'UN VERRE VOLCANIQUE.

Les exemples précédents concernent l'altération de cristaux géométriquement bien structurés. Mais, il existe dans la nature des verres volcaniques où l'arrangement des atomes est fortement désordonné. Ceci résulte du refroidissement brutal de magma liquide projeté en haute altitude et retombant sous forme de cendres et lapillis.

Ces matériaux vitreux présentent une grande surface. ^{La lyse} L'hydrolyse est rapide avec perte de cations alcalins et alcalino-terreux et d'une partie de la silice. La structure résiduelle se rompt rapidement en fragments de petite taille.

La silice et l'aluminium passés en solution reprécipitent dans le désordre accentué par la présence de matières organiques abondantes et on obtient des allophanes qui vont évoluer en halloysite et gibbsite. (1)

E. ALTERATION ARTIFICIELLE DES MINERAUX.

L'altération dans les conditions naturelles est extrêmement lente. Aussi pour mieux comprendre les mécanismes, on a accéléré les processus en élevant la température, en augmentant la pression, la vitesse de circulation de l'eau. Mais, en opérant ainsi, on s'éloigne très fortement de la température de 25°C et de la pression 1 atm.

Les nouveaux modes opératoires sont artificiels mais permettent de raccourcir le facteur temps. De plus, ils sont éloignés des conditions naturelles où les influences biologiques sont très importantes et impossibles à recréer.

(1). L'altération de ces matériaux a fait l'objet de travaux nombreux dont ceux de FIELDS, TRICHET, QUANTIN, MOINEREAU, HETIER.

Aux U.S.A., MOREY et CHEN⁽¹⁾, NORTON entre autres, en France⁽²⁾ Mme LAGACHE, WYART et SABATIER ont effectué des altérations sous de fortes pressions et à des températures élevées, en présence ou absence de gaz carbonique. Les feldspaths sur lesquels ils ont travaillé ont tous été altérés. TRICHET⁽³⁾ a opéré sur des verres volcaniques. Divers constituants tels que des minéraux argileux 2/1 ou 1/1, des hydroxydes d'aluminium ont été obtenus suivant les conditions expérimentales, qui ont toutes des inconvénients dont sans doute le plus marquant est de se dérouler en circuit fermé, ce qui est rarement observé dans les sols.

CORRENS et ENGELHART⁽⁴⁾ ont les premiers travaillé dans des conditions de drainage ouvert. Mais c'est PEDRO⁽⁵⁾ qui, en opérant en soxhlet, a obtenu les résultats les plus encourageants ; toutefois, la circulation de l'eau est accélérée et la température élevée (70°).

Les roches ou minéraux traités sont divers, granite à basalte, calcaires, serpentines, illite, kaolinite etc. Tous les minéraux silicatés sont brisés. La phase résiduelle est constituée d'hydroxydes de fer ou d'aluminium, la phase migratrice comporte la silice, les cations Mg^{2+} , Ca^{2+} , Na^+ et K^+ . PEDRO a pu ainsi montrer que l'on pouvait détruire tous les minéraux expérimentés : ferromagnésiens, alumino-silicates naturels, minéraux argileux. Mais le résidu est essentiellement constitué d'hydroxydes. Aucun minéral argileux n'a été constitué. Par conséquent, tous les stades intermédiaires (7 à 10 chez JACKSON) n'ont pas été obtenus, tandis que les minéraux 11 et 12 ont été synthétisés plus facilement.

Les conditions naturelles n'ont donc pas été retrouvées.

(1). MOREY et CHEN, 1955 ; NORTON, 1939 ; (2). LAGACHE, WYART et SABATIER, 1963 ; LAGACHE, 1964 ; (3). TRICHET, 1970.

(4). CORRENS et ENGELHART, 1940 ; (5). PEDRO, 1964 et ann. suiv.

Les quelques exemples qui viennent d'être présentés correspondent à des altérations en conditions de pH modéré, telles qu'elles résultent de l'acidité développée par la dissolution dans l'eau, du gaz carbonique de l'atmosphère. Ces conditions peuvent être réalisées dans la partie humide de la zone intertropicale. Mais, il va de soi que le pH peut être rendu encore plus acide pour deux raisons : l'augmentation de la pression partielle du gaz carbonique au niveau du sol lui-même (cf. chapitre 10), la présence possible d'acides provenant de la transformation des matières organiques et la présence d'ions H^+ provenant d'autres sources comme le changement d'état du fer, ou la formation d'acides minéraux.

5.3. LYSE PAR CONSTITUANTS ORGANIQUES.

Il a été montré, par de nombreux travaux de laboratoire⁽¹⁾, que la matière organique des sols contribuait à l'altération de minéraux constitutifs des roches, et que les produits de cette altération pouvaient être dosés, tant dans la phase solide restante que dans la phase liquide.

Très rapidement, une distinction a été établie entre les acides fulviques, constitués d'acides organiques à faible poids moléculaire, très solubles et donc mobiles et les acides humiques, insolubles et considérés comme peu réactifs. Les acides organiques à faible poids moléculaire ont un pK_A assez bas (cf. tableau 9-C). Ils peuvent donc être considérés comme particulièrement actifs et plus que l'acide carbonique.

Les acides humiques, de leur côté, sont également susceptibles d'attaquer les minéraux du sol et des roches mais moins efficacement que les acides fulviques.

(1). BRYDON et al. 1968 ; HUANG et KELLER, 1971 ; KONONOVA et al. 1964 ; ROBERT et al. 1975 à 1979) ; SCHNITZER et al. 1976 ; SINGER et al. 1976 ; TAN et al. 1969-1975.

Toutes les constatations faites dans ce sens résultent de travaux de laboratoire ; l'observation de la nature est certes en faveur de l'action des substances organiques, mais ne se prête guère aux mesures.

Les expériences ont été conduites sur des roches broyées ou des minéraux (néphéline, microcline, biotite, muscovite, phlogopite etc.).

Parmi les nombreux résultats qui ont été obtenus, on peut citer les suivants :

- tous les silicates subissent l'effet des acides organiques, acides fulviques ou humiques, extraits des sols.

- seul le quartz résiste bien et demeure le plus souvent le minéral primaire qui constitue le résidu de l'altération.

- tous les éléments constitutifs des minéraux (Si, Al, Fe, Mg, K, Na, Ca..) passent dans la phase liquide, où ils sont dosables au bout d'un temps variable mais de l'ordre de 1000 heures au moins.

- les résultats dépendent des modes opératoires, des acides utilisés et des concentrations employées : tantôt c'est l'aluminium qui passe en solution plus vite que la silice (HUANG et KELLER, PEDRO⁽¹⁾), tantôt c'est l'inverse (TAN)⁽²⁾. Mais le fait qu'un élément se dissout plus vite que l'autre ne doit pas inciter à tirer des conclusions sur l'orientation de la pédogenèse. Ce qui compte c'est que, *avec le temps, tous les éléments* passent en solution et sont éliminés.

- dans la plupart des cas, les acides organiques simples ou complexes, ont un temps de résidence très bref dans les sols et spécialement dans ceux de la zone intertropicale ; leur minéralisation est rapide en raison de l'intensité de la vie microbienne. Même très rapidement remplacés, leur acidité s'ajoute à celle de l'hydrolyse et contribue à abaisser le pH.

(1). HUANG et KELLER, 1971 ; PEDRO, 1964 ; (2). TAN, 1975.

Dans les sols des régions tempérées et froides leur action est prolongée (viscosité de l'eau plus élevée et vie microbienne moins intense). Aussi, leur effet sur les minéraux est-il très sensible, surtout si l'acidité est forte.

- A un *pH modéré*, entre 3 et 5, la différence entre les produits non chélatants et chélatants apparaît de manière nette. Les acides non chélatants, comme l'acide lactique, fumarique, hydroxybenzoïque ont un effet analogue à celui de l'acide chlorhydrique au même pH.

Par contre, les acides complexants comme les acides oxalique, citrique ou tartrique sont susceptibles de participer, et à la destruction des constituants primaires, et à l'"enveloppement" de fer et d'aluminium, et au transport de ces éléments à travers tout ou partie d'un profil. On est alors dans le domaine de l'*acido-complexolyse*. Celle-ci qui contribue à la formation des podzols peut intervenir dans des régions variées du monde si les conditions suivantes sont réunies : précipitations abondantes, milieux très perméables pauvres en argile et en fer, avec une activité microbiologique réduite. Il en résulte le maintien de ces acides complexants. C'est le processus qui a été nommé précédemment *chéluviation* par SWINDALE et JACKSON⁽¹⁾.

Ce type de processus a été identifié au-delà du cercle polaire nord par ELLIS⁽²⁾ en Norvège, mais il est considéré comme relativement peu actif. Il peut intervenir jusqu'à l'équateur avec beaucoup plus d'intensité.

Les chélates de fer et d'aluminium, avec un rapport moléculaire métal/acide fulvique égal à 1, sont solubles, mais ceux qui atteignent 3 à 6 ont une très faible solubilité. Les chélates de fer et

(1). SWINDALE et JACKSON, 1956 ; (2). ELLIS, 1980.

d'aluminium sont peu mobiles et précipitent dans un horizon proche.

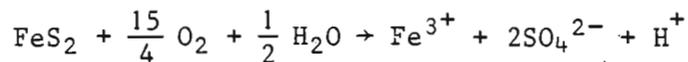
5.4. LYSÉ EN MILIEU TRÈS ACIDE.

Une acidité très forte peut être développée dans les sols et des pH inférieurs à 3,0 sont atteints. Il s'en suit que tous les minéraux primaires ou secondaires peuvent être détruits, et leurs éléments constitutifs dissous et éliminés du profil.

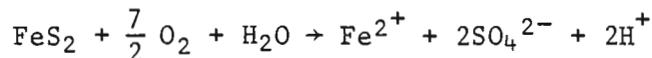
Le milieu très acide résulte de la présence d'acide sulfurique produit dans certains sols hydromorphes de mangrove récemment drainés et où le soufre et les sulfures s'oxydent en acide sulfurique (cf. chapitre 29). Il n'est pas décrit d'exemple d'individualisation d'autres acides que l'acide sulfurique.

La réaction de cet acide avec les minéraux argileux et les sesquioxydes de fer conduit à la formation de jarosites⁽¹⁾, à des pH qui sont généralement compris entre 3,0 et 4,0.

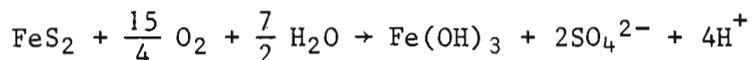
L'oxydation des pyrites peut s'effectuer, d'après VAN BREEMEN⁽²⁾, suivant l'une des voies suivantes :



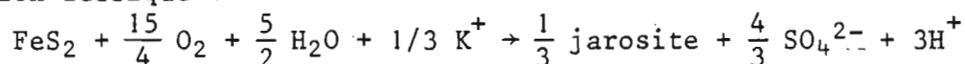
S'il y a moins d'oxygène :



La production maximum d'acidité a lieu lorsque tout le fer est oxydé et hydrolysé en hydroxyde :



La formation de jarosite représente une hydrolyse incomplète de l'ion ferrique :



(1). Jarosite : $\text{KFe}_3 (\text{SO}_4)_2 (\text{OH})_6$; (2). VAN BREEMEN, 1973 ; cf également VIEILLEFON, 1973 ; GORA BEYE, 1973.

5.5. LA FERROLYSE.

La ferrolyse est un processus de destruction des minéraux argileux, essentiellement kaolinitiques, proposé par BRINKMAN⁽¹⁾, pour expliquer les caractéristiques de certains sols de rizières et d'autres sols tropicaux marqués par l'hydromorphie. Les sols sont soumis à des conditions alternantes d'oxydation pendant la période de dessiccation et de réduction pendant la période de submersion. Des composés du fer passent successivement de l'état ferrique à ferreux en même temps qu'apparaissent des ions H^+ . Ces ions attaquent les minéraux argileux qui produisent des ions aluminium qui se placent en position d'échange. Le fer ferreux déplace l'aluminium échangeable qui est éliminé en même temps que la silice avec les solutions. Dans le cas de minéraux argileux 2/1, l'aluminium se fixe entre les feuillets et des chlorites alumineuses sont formées.

De nombreux sols présentent un horizon albique, tandis qu'en profondeur on observe des taches rouille ou même des concrétions ; le fer a migré vers la base du profil, tandis que dans sa partie supérieure, le blanchiment et l'enrichissement en sables sont dus à la destruction des minéraux argileux et au départ du fer. Ceci apparaît dans un certain nombre de sols comme les planosols, les solonetz solodisés et différents sols appartenant aux grands groupes "albic" de la "Soil Taxonomy".

(1). BRINKMAN, 1970, 1977. Les réactions qu'on peut envisager au cours des différentes phases de la ferrolyse sont examinées au chapitre 20.

5.6. LYSE PAR ULTRADESSICATION⁽¹⁾.

Ce processus fait intervenir la destruction des minéraux par la dissociation de molécules d'eau, au voisinage immédiat de métaux appartenant à des minéraux argileux. La genèse d'ions H^+ formés au cours de la réaction :



peut servir à séparer le fer des minéraux argileux ainsi qu'à attaquer les minéraux argileux. C'est le processus qui a été invoqué par CHAUVEL⁽²⁾ pour expliquer le passage des sols rouges aux sols beiges en Casamance (Sénégal).

5.7. LYSE EN MILIEU MODEREMENT OU FORTEMENT ALCALIN.

Deux conditions de lyse des minéraux primaires et secondaires sont envisagées ici. La première correspond à un pH légèrement supérieur à 7,0 et à la présence modérée de cations et d'ions OH^- ; la seconde à des pH alcalins, où cations et ions OH^- sont abondants.

a). LYSE en milieu *modérément alcalin*.

Celle-ci se produit en cas de drainage réduit où le pH s'élève par suite de l'abondance des ions CO_3^{2-} et HCO_3^- qui s'hydrolysent suivant les réactions :



Dans le cas d'altération de minéraux magnésiens (olivines ou hypersthènes), il y a possibilité de voir apparaître :

- des minéraux 1/1 comme l'antigorite ou la chrysotile qui sont identifiables au bas de certains profils, dans certaines fentes de roches (péridotites par exemple).

(1). FRIPIAT et HERBILLON, 1970 ; CHAUSSIDON et PEDRO, 1979.

(2). CHAUVEL, 1979 ; CHAUVEL et PEDRO, 1978.

- des minéraux 2/1 avec des smectites, dont la nontronite, si le drainage est encore moins efficace. La teneur en silice étant encore plus forte, il y a, alors, possibilité de combinaison avec le fer, le magnésium et les cations alcalins et alcalino-terreux.

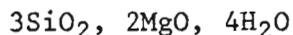
Dans les cas des silicates alumineux, le nombre de produits possibles est variable suivant que l'on se trouve en milieu tropical ou en milieu tempéré et en cas de faible ou forte charge saline.

En un milieu tropical, lorsque la quantité d'eau disponible se réduit, la kaolinite est remplacée par des smectites qui peuvent être ferrifères avec un pH proche de la neutralité. Ceci a été remarqué dans de très nombreux cas. ESWARAN (1978), par exemple, constate que, dans des sols développés sur basalte en Malaisie, (eutropept et tropudalf) en présence de cations, les deux minéraux, plagioclases et augite, se transforment en montmorillonite avec un peu de matériaux amorphes ; localement on observe de petites quantités de gibbsite.

Dans un milieu légèrement acide, les sols sont des dystropepts où les plagioclases sont remplacés par de la métahalloysite et des matériaux amorphes, tandis que l'augite s'altère en goethite.

En milieu tempéré, l'approvisionnement en cations, une faible teneur en aluminium, un pH plus élevé, favorisent la présence d'illite, tandis que smectite et kaolinite diminuent.

Lorsque les sels moyennement solubles (comme le gypse) ou peu solubles (comme la calcite), sont présents, le pH est nettement plus élevé et compris entre 7,4 et 8,4, on obtient des minéraux de type palygorskite de formule générale :



mais qui peuvent contenir quelques pourcents d'aluminium et de fer ferrique.

La présence d'attapulgite, dans des sols de régions à climat semi-aride, est maintenant bien connue⁽¹⁾. C'est un constituant constant des sols chargés en calcite et/ou en gypse, ainsi que celui des milieux lagunaires et marins.

b) Lyse en conditions *très alcalines*. Le pH peut atteindre et dépasser 10. La forme stable de l'aluminium est tétraédrique dans l'ion $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ et non plus octaédrique, comme dans les milieux acides ou neutres. Dans ces conditions, le minéral stable apparaît être une zéolite, l'analcime⁽²⁾ ou la clinoptilolite. Bien que leurs possibilités d'existence soient limitées, ils ont été observés à diverses reprises.

(1). ABTAHI, 1980 ; SINGER et NORRISH, 1974 ; ESWARAN, 1974 ; HATHAWAY et SACHS, 1965 ; PAQUET et MILLOT, 1972 ; (2). WOLLAST, Mac KENZIE et BRICKER, 1968.

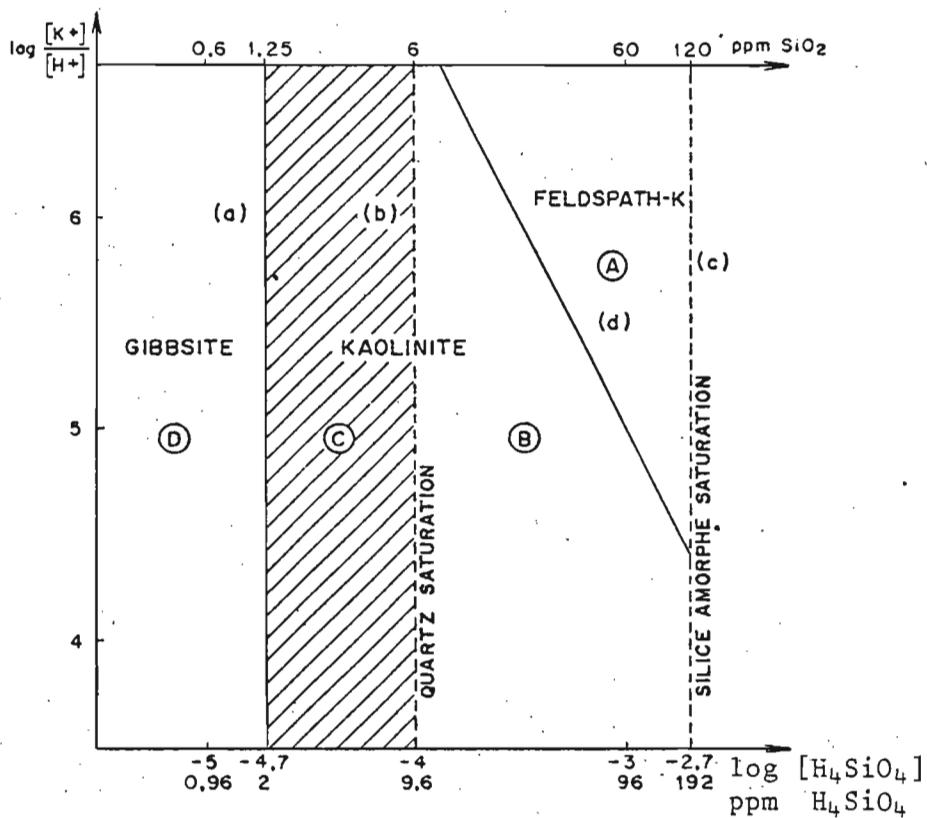


Fig. 14-2 : Diagramme de stabilité de quelques phases dans le système $K_2O-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$ à 25°C et 1 atm, en fonction de $\log \frac{[K^+]}{[H^+]}$ et $\log [H_4SiO_4]$, d'après FAUCK et MILLOT (1973).

6. REPRESENTATIONS GRAPHIQUES.

Deux modes de représentation ont été proposés pour regrouper les données numériques obtenues précédemment.

Tout d'abord, le plus ancien, qui a été utilisé par de nombreux chercheurs⁽¹⁾, consiste à porter la concentration en silice en fonction du rapport $\frac{[\text{cation}]}{[\text{H}^+]}$. Celui-ci peut être $\frac{[\text{K}^+]}{[\text{H}^+]}$ lorsqu'on étudie l'évolution de minéraux potassiques (Fig.14-2), mais aussi $\frac{[\text{Na}^+]}{[\text{H}^+]}$ ou bien encore $\frac{[\text{Ca}^{2+}]^{1/2}}{[\text{H}^+]}$ dans le cas de minéraux calciques. Ces figures permettent de distinguer :

- une zone où la teneur en acide silicique est très basse ($\log \text{H}_4\text{SiO}_4 < -4,7$). Au-dessous de cette teneur, la gibbsite peut apparaître, tandis qu'au-dessus, c'est la kaolinite qui est stable, jusqu'à $\log \text{H}_4\text{SiO}_4 = -2,7$. Au-dessus de cette valeur, apparaît la zone de stabilité des silicates primaires et secondaires.

- une zone où la concentration en $\frac{[\text{cation}]}{[\text{H}^]}$ est faible et où, par conséquent, seuls les constituants pauvres en cations (kaolinite, hydroxydes d'aluminium) sont stables, et une zone où la concentration en $\frac{[\text{cations}]}{[\text{H}^]}$ est forte et, par conséquent, favorable aux minéraux argileux 2/1.

Un autre mode de représentation est celui proposé par KITTRICK⁽²⁾. En abscisse, sont portés pH_4SiO_4 et, en ordonnée, $\text{pH} - \frac{1}{3} \text{pAl}^{3+}$, de manière à n'avoir que des valeurs positives (Fig.14-3 et 4). Cette représentation permet d'obtenir une succession de droites correspondantes à plusieurs des équations déjà proposées dans les pages précédentes. Les zones situées à gauche et/ou au-dessus des droites de solubilité représentent la sursaturation.

Sur la figure 14-3a sont portées les droites de solubilité de la silice : pour la silice amorphe, la séparation a lieu pour $\text{pH}_4\text{SiO}_4 = 2,6$ à 2,7 (ou $\log \text{H}_4\text{SiO}_4 = -2,6$ à $-2,7$) ; pour le quartz $\text{pH}_4\text{SiO}_4 = 4,0$

(1). DEKEYSER, 1964 ; GARRELS et CHRIST, 1967 ; FAUCK et MILLOT, 1973.
 (2). KITTRICK, 1969 à 1980.

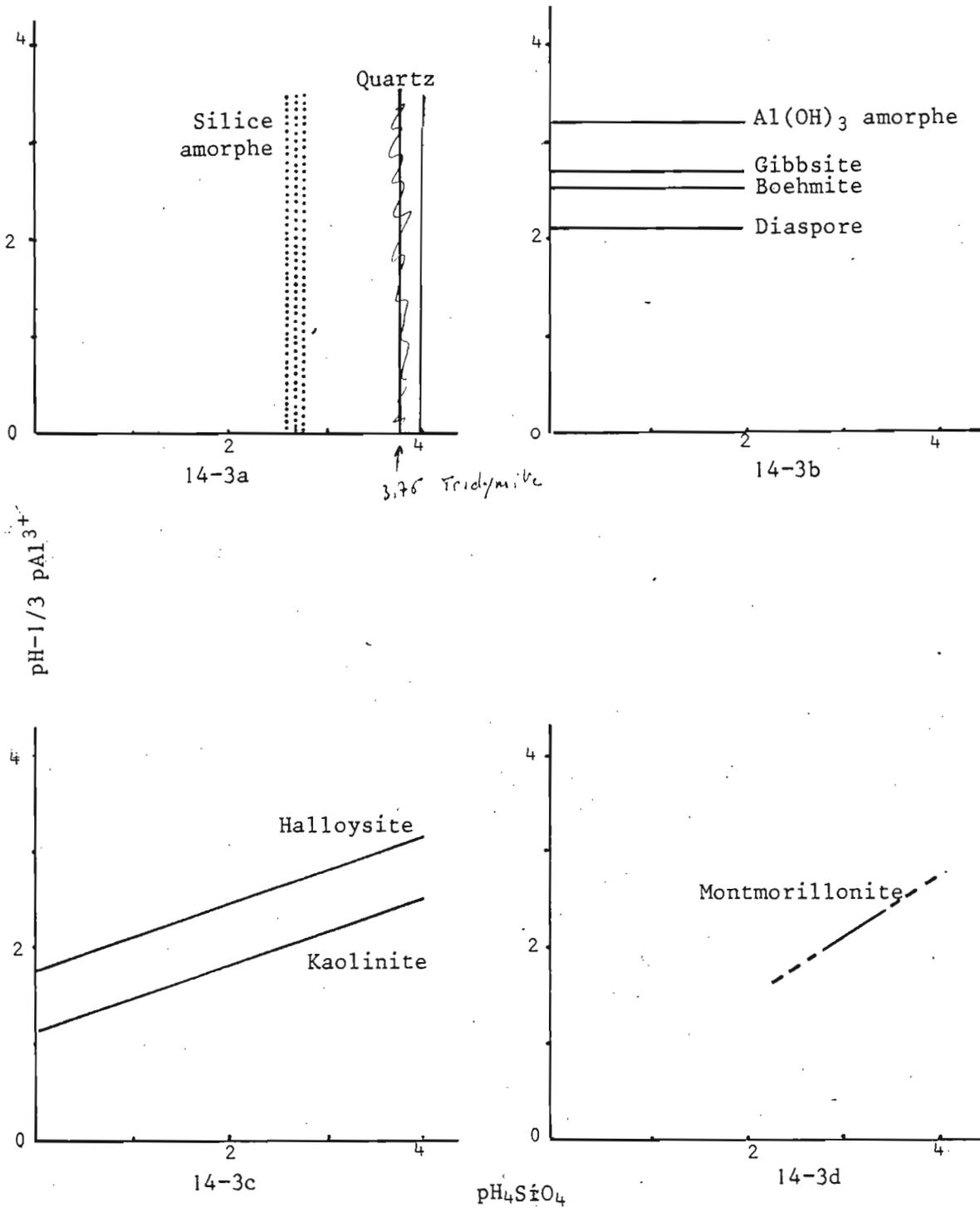


Fig.14-3 : Diagrammes de stabilité de quelques minéraux dans le système $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ à 25°C et 1 atm, d'après KITTRICK (1977).

(ou $\log H_4SiO_4 = -4,0$).

La figure 14-3b représente les droites correspondantes aux hydroxydes d'aluminium. Pour la gibbsite, on a trouvé précédemment :

$$pH - \frac{1}{3} pAl^{3+} = -\frac{1}{3} pK_e$$

Cette droite a une pente 0 et coupe l'ordonnée à $-\frac{1}{3} pK_e$. Le calcul développé plus loin montre que ⁽¹⁾ $-\frac{1}{3} pK_e = 2,6$

Des calculs identiques peuvent être effectués pour les divers hydroxydes d'aluminium. KITTRICK a trouvé pour la boehmite 2,4 et le diaspore 2,1.

La figure 14-3c montre les droites correspondantes à la kaolinite et l'halloysite. :

$$pH - \frac{1}{3} pAl^{3+} = \frac{1}{3} pH_4SiO_4 - \frac{1}{6} pK_e$$

Cette droite de pente 1/3 coupe l'axe des ordonnées à $-\frac{1}{6} pK_e$. Le pK est calculé plus loin et montre que ⁽¹⁾ $-\frac{1}{6} pK_e = 1,1$.

En fait, KITTRICK a adopté la valeur de 1,7 pour une halloysite ou une kaolinite mal cristallisée.

Pour la montmorillonite, KITTRICK propose une droite de pente $\frac{2}{3}$ (Fig.14-3d).

En combinant les différents diagrammes on obtient la figure 14-4.

De ce type de diagramme, on déduit les associations "permises" et "non permises". Dans le premier groupe on trouve gibbsite-kaolinite, kaolinite-montmorillonite et montmorillonite-silice amorphe; par contre, dans le deuxième groupe, gibbsite-montmorillonite, gibbsite-silice amorphe, kaolinite-silice amorphe ainsi que trois ou plus de ces minéraux. Mais si les premières associations sont très fréquentes dans les sols, les secondes ne sont pas totalement exclues.

(1). Chapitre 18.

$\text{pH} - 1/3 \text{ pAl}^{3+}$

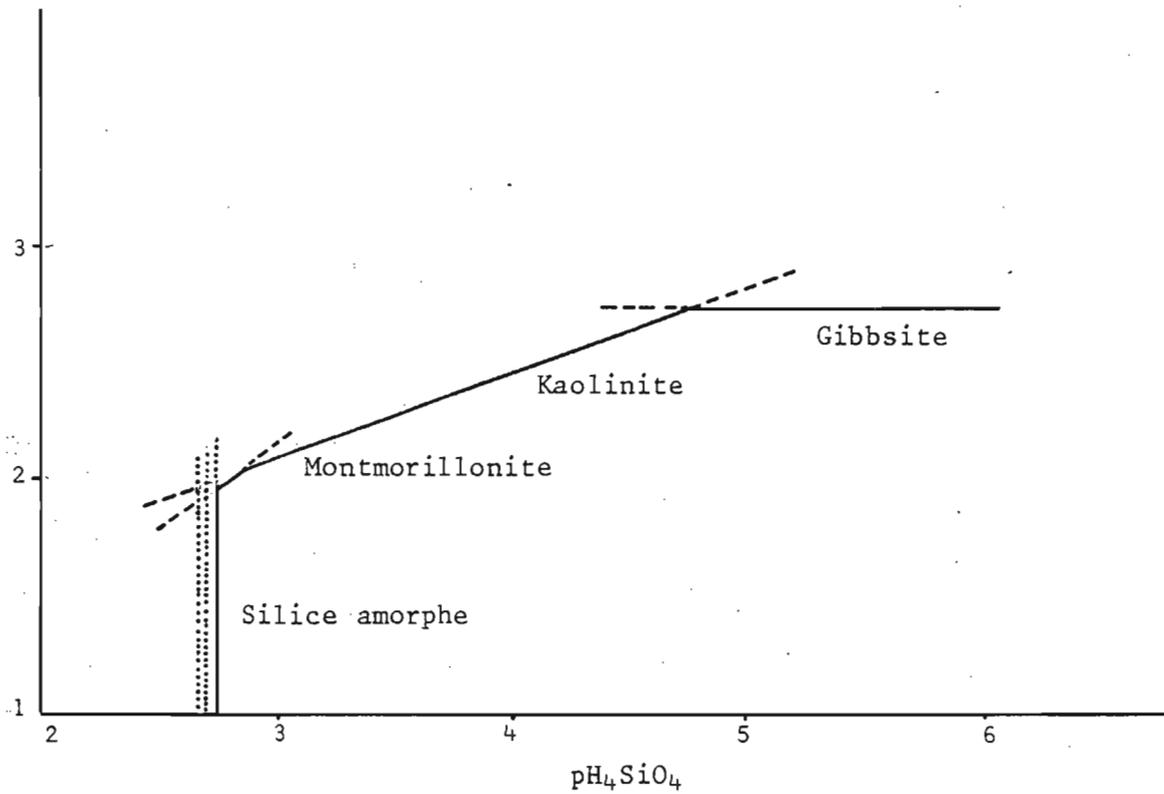
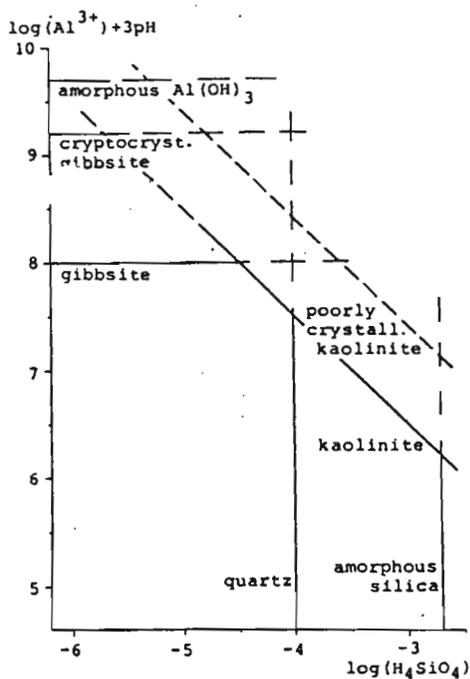


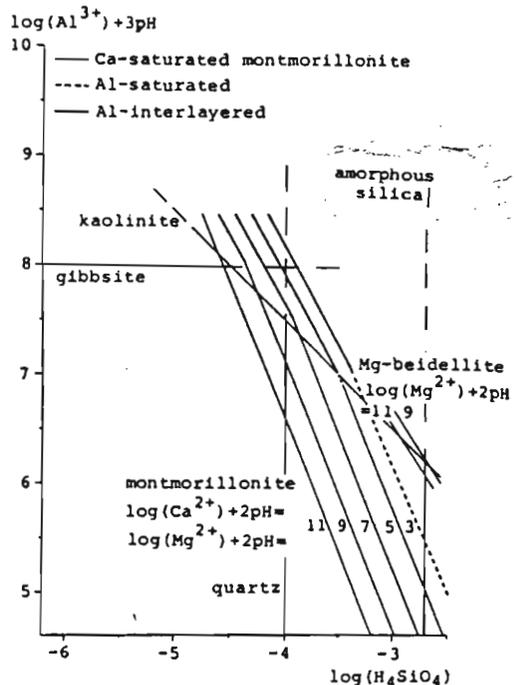
Fig.14-4 : Diagramme de stabilité de quelques minéraux dans le système $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ à 25°C et 1 atm , d'après KITTRICK (1969 à 1980).

BRINKMAN⁽¹⁾, propose des diagrammes proches de ceux de KITTRICK (Fig.14-5a et b) ; les unités sont exprimées en log et les valeurs de silice sont donc inversées. Les droites correspondantes à la gibbsite sont décalées, suivant la cristallinité des minéraux ; également celles correspondantes aux différentes variétés de silice. Les montmorillonites sont représentées chacune par une droite suivant leur composition. BRINKMAN a également proposé une représentation graphique de l'analcime et de la palygorskite (Fig.14-5c et d).

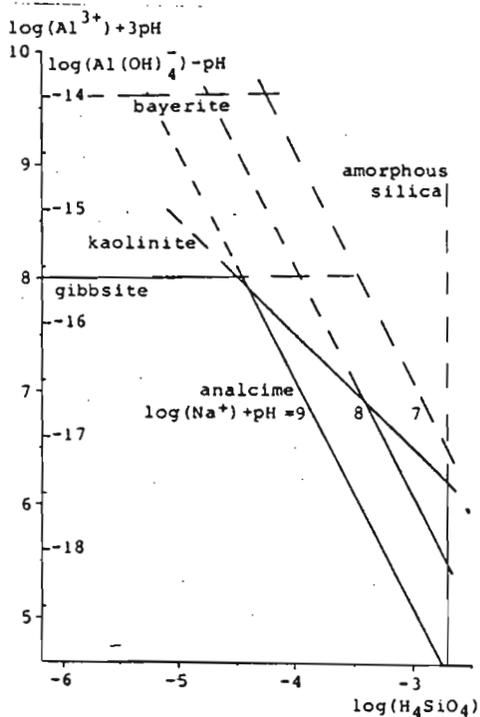
(1). BRINKMAN, in BOLT, 1979.



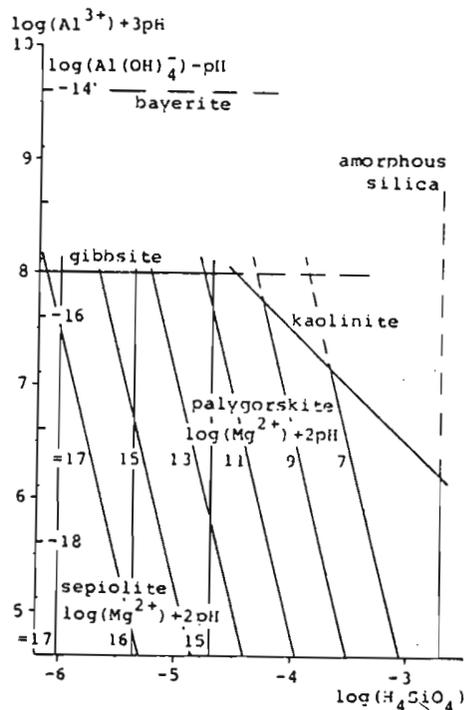
a



b



c



d

Fig.14-5 : Diagrammes de stabilité de quelques minéraux d'après BRINKMAN (in BOLT, 1979).

- a) système où interviennent : Quartz, gibbsite et kaolinite
- b) système où interviennent : Quartz, gibbsite, kaolinite et montmorillonite
- c) système où interviennent : analcime
- d) système où interviennent : sépiolite et palygorskite.

7. LES SEQUENCES D'ALTERATION.

Diverses séquences ont été élaborées pour ordonner les minéraux suivant la facilité avec laquelle ils s'altèrent. On ne peut les passer toutes en revue⁽¹⁾ ici, mais essayer cependant de montrer comment les idées ont évolué. Le problème est assez complexe, car l'altération dépend de la composition chimique (abondance des métaux alcalins et alcalino-terreux, du fer ferreux), de la structure (liaisons Si-O-Si et Si-O-Al), mais aussi des "agresseurs" organiques et minéraux⁽²⁾. Quelles que soient les difficultés rencontrées pour de tels classements, ils représentent des tentatives intéressantes qui méritent d'être discutées.

Une des plus anciennes est la séquence de GOLDICH, qui est constituée de deux séries parallèles, classées suivant l'altérabilité décroissante (Tableau 14-A) : d'une part, les minéraux ferro-magnésiens, d'autre part les feldspaths et la muscovite. L'une des séquences suivantes, celle de PETTIJOHN, concerne un ensemble de minéraux plus important (Tableau 14-B). Dans celle-ci, on ne voit apparaître que des minéraux constitutifs des roches ; aucun minéral des sols n'y figure.

Par contre, SHERMAN, JACKSON et al. intègrent l'ensemble des constituants des roches et des sols.

On peut formuler diverses observations au sujet de ces séquences et en particulier celles de JACKSON (1968) (Tableau 14-C) :

- l'altérabilité du quartz semble nettement plus faible que celle des smectites. Celle des allophanes est, au contraire, beaucoup plus forte que celle qui est proposée.

(1). GOLDICH, 1938 ; PETTIJOHN, 1941 ; SHERMAN et JACKSON, 1953 ; BARSHAD, 1955 ; JACKSON et al, 1948 ; JACKSON, 1968.

(2). HENIN, ROBERT et PEDRO, 1968.

Olivine	Plagioclase Ca
Pyroxène	Plagioclase Ca - Na
Amphibole	Feldspath potassique
Biotite	Muscovite
	Quartz

↓

Tableau 14.A : Séquences d'altération de GOLDICH, 1938 .
 (La flèche indique une altérabilité décroissante)

Olivine
Augite
Hornblende
Disthène
Staurotide
Apatite
Biotide
Grenat
Monazite
Tourmaline
Zircon
Rutile

↓

Tableau 14.B : Séquence d'altération de PETTIJOHN, 1941.
 (La flèche indique une altérabilité décroissante)

Ceci dit, ce classement d'ensemble apparaît utile : tout d'abord les sels plus ou moins solubles, puis les minéraux ferro-magnésiens, puis les feldspaths et le quartz. Viennent ensuite les minéraux argileux 2/1, 1/1 et enfin les différents hydroxydes et oxydes.

Si l'on confronte cette liste avec les observations du terrain, elle peut, à quelques exceptions près, être considérée comme valable.

Le sens dans lequel on parcourt cette séquence est toujours de haut en bas.

Par ailleurs, il peut y avoir plusieurs ensembles de constituants présents en même temps. Le quartz peut coexister aux côtés de minéraux de n'importe quel autre groupe de constituants ; les chlorites dioctaédriques accompagnent gibbsite et goethite (au Brésil, par exemple) ; les minéraux 2/1, la kaolinite, la gibbsite sont présents ensemble dans certains ultisols du sud-est des U.S.A.

SEQUENCES PARTICULIERES D'ALTERATION.

Ces séquences concernant l'évolution de minéraux ou groupes de minéraux dans une roche déterminée en fonction des conditions de l'environnement. Elles ont fait l'objet d'études dont quelques auteurs sont cités en référence. (1).

TARDY et al, effectuant une synthèse de travaux présentent diverses séquences (Tableau 14-D) à propos des roches granitiques. Les flèches indiquent une altération croissante (2).

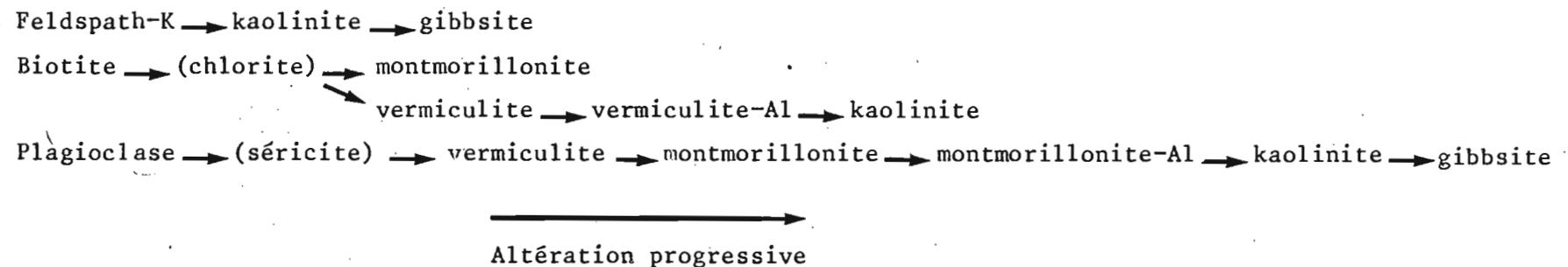
Si l'on tient compte des conditions climatiques :

- dans les pays arides on aboutit à la montmorillonite et à la kaolinite.

(1). GJEMS, 1962 ; SOUCHIER, 1971 ; COLLIER, 1961 ; BRYDON et al, 1964 ; LOUGHAN et al, 1962 ; GLENN et NASH, 1964 ; BATES, 1962 ; CRAIG et LOUGHAN, 1964 ; (2). TARDY, BOCQUIER, PAQUET et MILLOT, 1973.

Indice d'altérabilité	Minéral indicatif	Autres minéraux du même groupe
1	Gypse	Halite, sulfate de sodium
2	Calcite	Dolomite, aragonite, apatite
3	Hornblende	Olivine, pyroxènes, anorthite, analcime
4	Biotite	Glauconite, chlorite, Fe, Mg, antigorite, nontronite
5	Albite	Plagioclases, microline verre volcanique
6	Quartz	Cristobalite, tridymite
7	Micas dioctaédriques	Muscovite, séricite
8	Vermiculite	Minéraux à 14 Å pouvant passer à 10 Å
9	Montmorillonite	Beidellite
9'	Chlorite dioctaédrique des sols	Minéraux interstratifiés à 2/2
10	Allophane	Allophane halloysitique et sesquioxydique
10'	Kaolinite	Halloysite
11	Gibbsite	Boehmite
12	Hématite	Goethite, limonite, lépidocrocite, magnétite
13	Anatase	Rutile, ilménite, leucosène, zircon, corindon

Tableau 14.C : Séquence d'altérabilité de JACKSON, 1968.
(Altérabilité décroissante)



TABEAU 14-D : Séquences d'altération de minéraux de roches granitiques proposées par TARDY et al (1973).

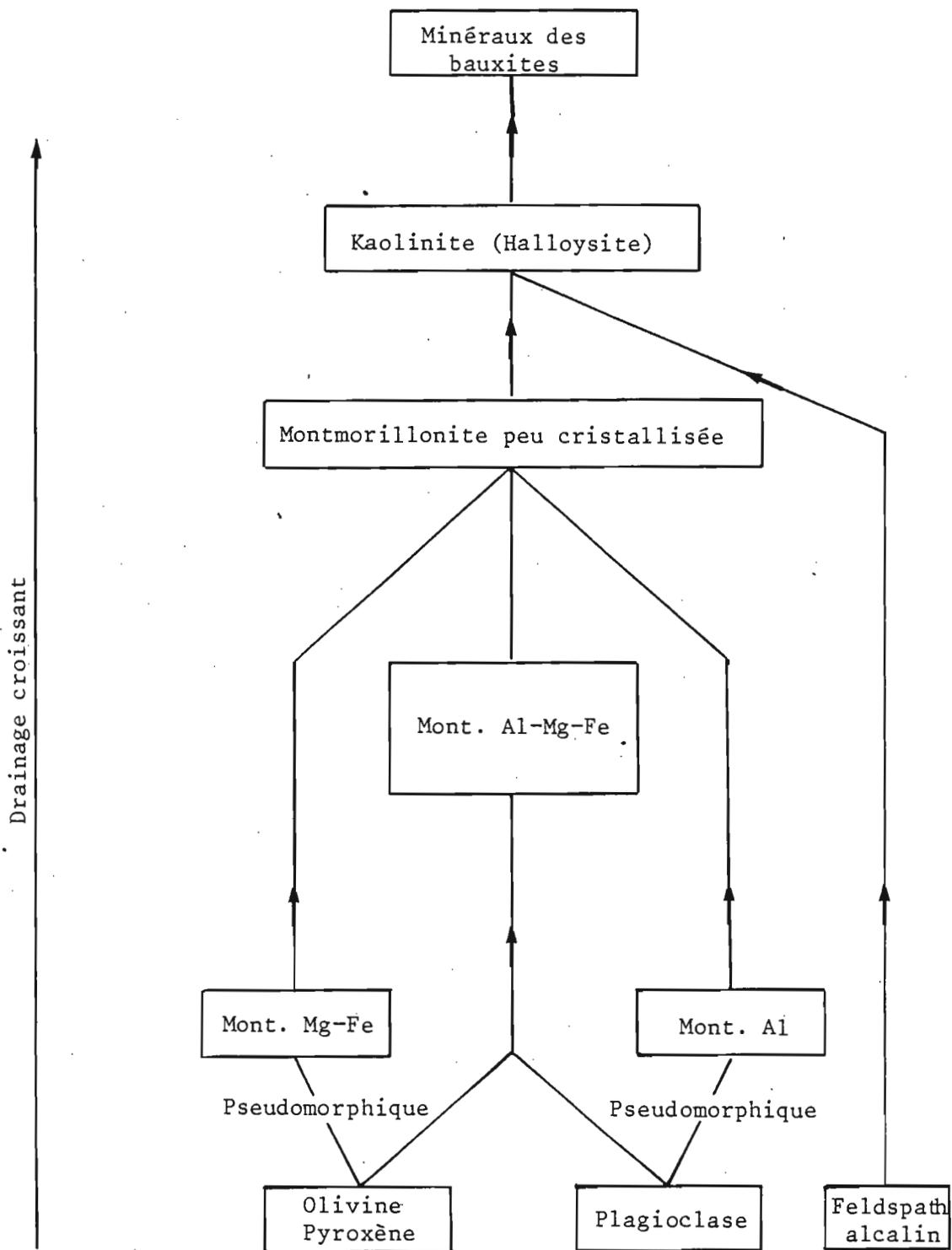


Fig.14-E : Séquences d'altération de basalte au New South Wales, selon GRAIG et LOUGHNAN (1964).

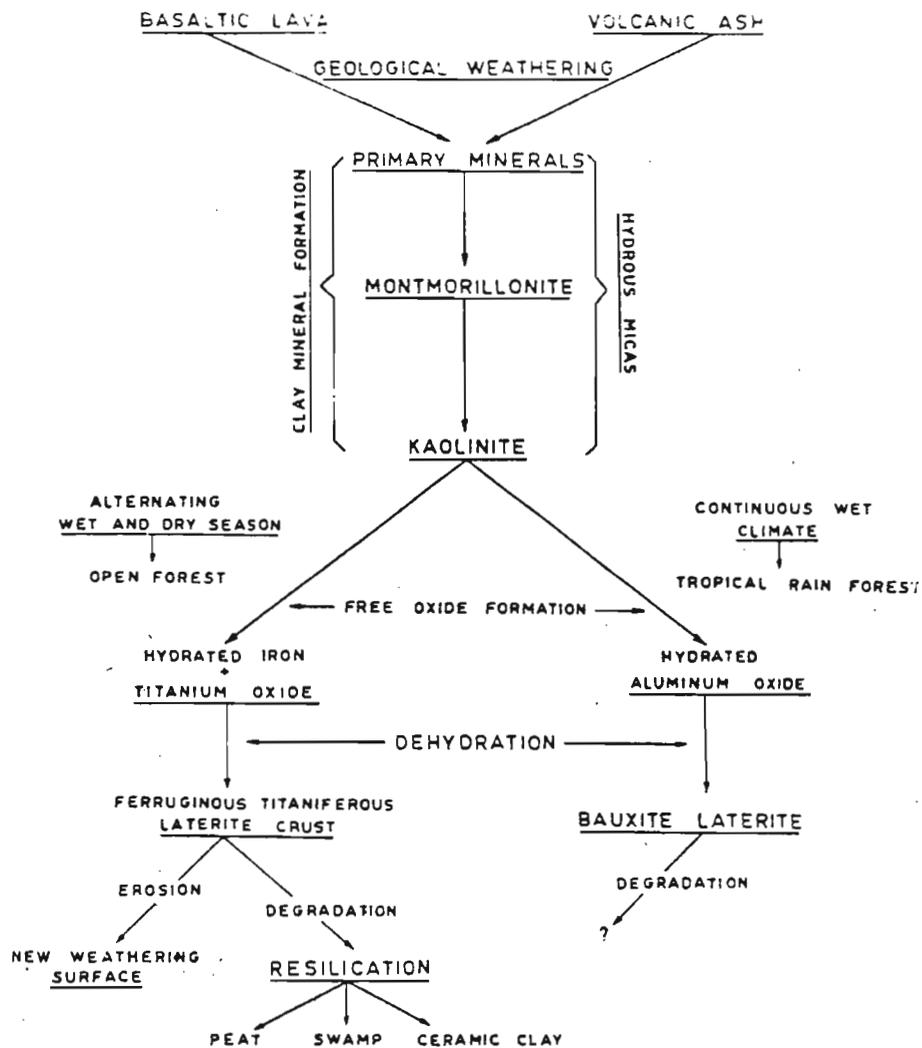


Tableau 14-F : Séquence d'altération de laves basaltiques d'après SHERMAN, 1952 et LOUGHNAN, 1969.

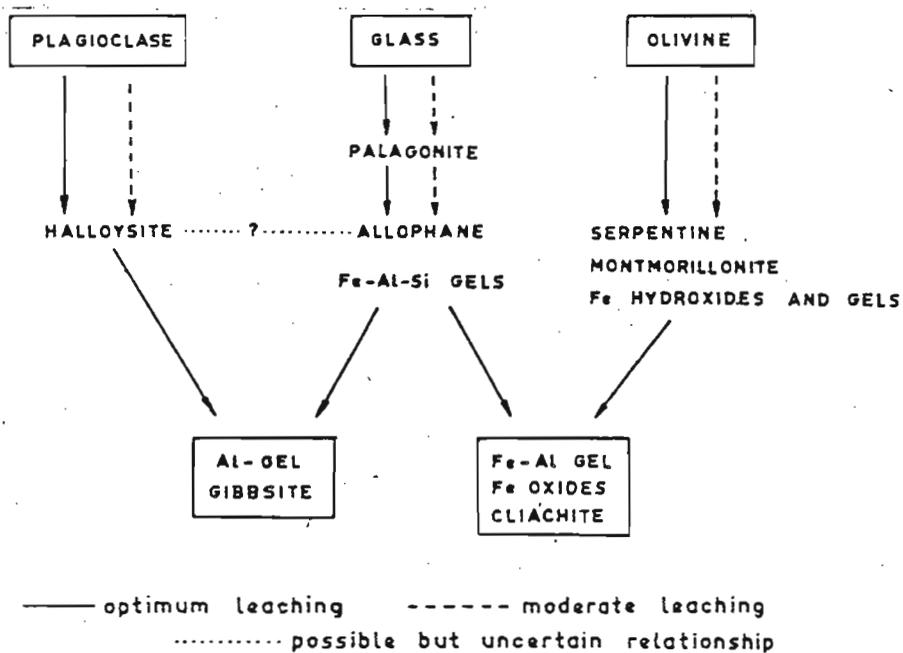


Tableau 14-G : Séquence d'altération des basaltes d'Hawaï d'après BATES, 1962.

- dans les pays très humides on aboutit à la kaolinite et à la gibbsite.

Mais, toutes ces séquences sont difficilement comparables entre elles, leur développement ne s'étant pas effectué dans un même laps de temps : un sol sur granite en Norvège peut n'avoir que 5 à 10.000 ans ; un sol sur granite en zone tropicale sèche est tronqué au cours de la pédiplanation, tandis qu'un sol sur granite en zone tropicale humide peut dater de plusieurs millions d'années.

D'autres exemples de séquences d'altération de roches basiques sont présentés dans les tableaux 14-E, 14-F et 14-G.

8. CONCLUSIONS.

L'étude des processus d'altération est un chapitre important et passionnant de la pédologie ; elle a pris une dimension particulière ces dernières années. En effet,

- Les METHODES D'OBSERVATIONS à toutes les échelles se sont développées considérablement.

Certes l'examen direct et à la loupe, est toujours nécessaire.

La microscopie optique a fait des progrès substantiels par la possibilité de fixer une altérite dans une résine. Au lieu d'une poudre, on examine maintenant une lame mince où apparaissent *des constituants et une structure*.

La microscopie électronique par transmission et surtout à balayage, permet d'obtenir maintenant des images particulièrement nettes, les formes des minéraux dans leur position respective.

Grâce à la sonde de CASTAING on identifie et évalue les éléments en place.

Les rayons X et l'analyse chimique demeurent, bien entendu, des auxiliaires indispensables, mais leur rôle n'est plus tout à fait le même.

- L'APPROCHE THERMODYNAMIQUE, les calculs d'énergie libre de formation et des constantes d'équilibre se sont généralisés. De nombreux exemples ont été fournis à partir de constituants des sols tropicaux comme la kaolinite et la gibbsite. Ils peuvent être étendus à d'autres, plus complexes comme les smectites, les illites, les palygorskites composées d'éléments plus nombreux et en quantité variable.

Il faut toutefois interpréter les résultats avec prudence car les valeurs utilisées pour les calculs (ΔG_f° par exemple) diffèrent d'un auteur à un autre. Cependant, les indications qu'ils fournissent sur le sens des réactions sont intéressantes et utiles, ~~Mais~~ rarement

applicables directement en pédologie où les systèmes sont diversement ouverts. Les conclusions qu'on en tire doivent être confrontées avec les données de terrain qui en sont le meilleur garde-fou. Enfin, on ne maîtrise pas toujours tous les paramètres très nombreux et souvent difficilement quantifiables. Un progrès important est l'approche cinétique des problèmes.

- L'altération est en relation avec les FACTEURS DE FORMATION DU SOL et très précisément les facteurs climatiques qu'on étudie sous l'angle de la température et des précipitations. La *température* est particulièrement importante. Son augmentation s'accompagne d'une plus grande "agitation" des molécules d'eau qui deviennent moins visqueuses et plus dissociées. Par exemple, TORRENT et al (1979)⁽¹⁾ montrent que, sur un matériau originel identique, avec un régime hydrique analogue, il y a une bonne corrélation entre l'altération (estimée par la dimension des limons) et la température.

Les différences entre les climats tropicaux, tempérés et froids sont davantage une question de degré que de nature. On sait que l'altération est très importante dans la zone intertropicale : mais à l'opposé, TARGULYAN⁽²⁾ montre qu'elle existe sur granite et basalte dans les régions froides d'U.R.S.S. ; ELLIS⁽³⁾ en Norvège estime qu'elle est très héritée, ^{ou} soit très réduite par suite de la faible disponibilité en eau. Quoi qu'il en soit, il s'agit d'un phénomène universel avec perte initiale de silice et de cations.

Les *précipitations* interviennent avec l'apport de quantités diverses d'eau, mais le drainage (en anglais "*leaching*") règle l'évacuation des produits solubles et la synthèse des produits nouveaux. L'*évaporation* de cette eau provoque également la précipitation de sels secondaires.

(1). TORRENT et al, 1979 ; (2). TARGULYAN, 1971 ; (3). ELLIS, 1980.

Le *temps* est rarement pris en compte et les observations ponctuelles doivent être complétées par des vues d'ensemble historiques et paléogéographiques. On ne peut comparer l'altération en zones tropicale, tempérée et froide si l'on ne tient pas compte que, dans la première elle agit depuis des centaines de milliers, voire des millions d'années, tandis qu'ailleurs elle n'opère que depuis quelques millénaires.

CHAPITRE 15

LES SELS SOLUBLES

1. INTRODUCTION - RAPPEL DE NOTIONS GENERALES SUR
LES METAUX ALCALINS ET ALCALINO-TERREUX DU SOL.
2. LES PRINCIPAUX SELS SOLUBLES.
3. L'ORIGINE DES IONS.
 - . LES ROCHES, LES FUMEROLLES, LES EAUX OCEANIQUES.
LES EAUX CONTINENTALES. L'EVAPORATION CONTI-
NENTALE.
4. CARACTERISATION DES SELS SOLUBLES.
 - METHODES VISUELLES. TECHNIQUES ANALYTIQUES.
 - EXTRACTION DES SELS SOLUBLES.
5. LE SODIUM ET LE COMPLEXE ABSORBANT DES SOLS.
MODALITES DE FIXATION ET D'ENLEVEMENT.
CONSEQUENCES.
6. EXPLICATIONS PROPOSEES POUR LA GENESE
DES SOLONETZ.
7. RECUPERATION DES SOLS SALES ET DES SOLS
A ALCALI.
8. LE POTASSIUM.
9. CONCLUSIONS.

1. INTRODUCTION : RAPPEL DE NOTIONS GENERALES SUR LES METAUX ALCALINS ET ALCALINO-TERREUX DU SOL.

Plusieurs cations sont présents dans les sols soit sous forme échangeable, soit sous forme de sels de solubilité variée. Il s'agit principalement de sodium, potassium, magnésium et calcium. Un certain nombre de ces sels sont très solubles (plus de 100g par litre), d'autres sont moyennement solubles (2g par litre), d'autres peuvent être considérés comme très peu solubles (une dizaine de ppm). Une liste des principaux sels a été présentée dans le chapitre 3. Tous ces sels peuvent être observés dans les sols ; mais, dans la pratique, seul un petit nombre le sont de manière courante.

Les caractéristiques des cations sont présentées au tableau 15-A, où l'on peut constater que :

- au *sodium* ne correspond aucun sel très peu soluble et cet ion ne participe à la structure d'aucun minéral argileux courant;

- au *potassium* ne correspond pas de sel naturel très peu soluble ; par contre, il en existe quelques uns que l'on peut obtenir au laboratoire. Les argiles potassiques sont bien représentées⁽¹⁾.

- au *magnésium* correspondent quelques sels peu solubles (giobertite et dolomite), mais peu représentés dans les sols⁽²⁾ ; au laboratoire, le phosphate ammoniac-magnésien, le pyrophosphate sont très peu solubles. Les minéraux argileux magnésiens sont très nombreux⁽¹⁾.

- au *calcium* correspondent plusieurs sels très peu solubles que l'on rencontre en grande abondance dans la nature tels la calcite, l'aragonite ; au laboratoire, l'oxalate de calcium est très peu soluble.

(1). Leur devenir n'est pas envisagé ici. On se reportera aux autres enseignements ; (2). Par néoformation.

Il n'y a pas de minéral argileux susceptible de fixer du calcium ailleurs que sur les sites d'échange.

Les solubilités à différentes températures de divers sels sont présentées au tableau 15-B.

Ces quelques caractéristiques permettent de comprendre dès maintenant certains comportements des métaux alcalins et alcalino-terreux, sous forme ionique, dans les sols :

- Les uns, comme le chlorure de sodium, le chlorure de magnésium ont à peu près la même solubilité à froid et à chaud ; d'autres, comme le chlorure de potassium, sont légèrement plus solubles à chaud qu'à froid ; d'autres enfin comme le carbonate ou le sulfate de sodium sont beaucoup moins solubles à froid qu'à chaud.

- Ils ont tous en commun d'être très solubles, puisque leur solubilité s'évalue en centaines de grammes par litre. Cette caractéristique est particulièrement importante et permet de les séparer des sels de calcium (sulfate et carbonate) beaucoup moins solubles.

Cation	Sodium	Potassium	Magnésium	Calcium
	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺
Numéro atomique	11	19	12	20
Nombre de masse	23	39	24	40
Zone de stabilité pH	0-14	0-14	0-9,5	0-11,5
Rayon ionique en Å	0,98	1,33	0,78	1,18
Valeur de ρ	0,75	1,0	0,6	0,9
Type d'édifice stable	Cube	Prisme hexagonal	Octaèdre	Cube
Sels très peu solubles dans la nature	Néant	Néant	Giobertite Dolomite	Dolomite, Calcite, Aragonite, Gypse, Anhydrite.
Insolubles au laboratoire	Acétate triple U, Mg, Na	Cobaltinitrite Platichlorure	Phosphate N H ₄ , Mg Pyrophosphate	Oxalate
Minéraux argileux à la structure duquel il est susceptible de participer	Néant	Illites Hydromicas Glauconite	Minéraux arg. en lattes, Serpentine, Chlorites, Smectites, Vermiculites, Talc	(Smectites) ion interfoliaire

Tableau 15-A : Caractéristiques des cations alcalins et alcalino-terreux et de leurs composés.

Sels	0°	20°	40°
NaCl	355	360	366
Na ₂ SO ₄	47	209	488
Na ₂ CO ₃ , H ₂ O	70	215	400
NaNO ₃	720	880	1060
KCl	285	350	400
K ₂ SO ₄	85	109	140
MgCl ₂	346	351	365
CaCl ₂	373	427	535

Tableau 15-B : Solubilité en g l⁻¹ à différentes températures (degré C) de quelques sels très solubles.

2. LES PRINCIPAUX SELS SOLUBLES.

Un certain nombre de sels solubles, voire très solubles, sont observés dans les sols. Ils n'ont pas la même importance qualitative ni quantitative.

Le *chlorure de sodium* ou *halite* NaCl, est de loin, le plus important, tant par son abondance que par son rôle dans les sols. Sa solubilité est élevée à froid comme à chaud (tableau 15-B). Son origine est variée et sera examinée en détail plus loin (eaux de salinité diverse, océans, sédiments). La synthèse de sel est possible par concentration de solutions contenant des ions Na^+ et Cl^- .

Le *chlorure de potassium* ou *sylvinite* KCl est peu fréquent naturellement dans les sols ; mais, il y est ajouté comme engrais. Sa solubilité est grande, à froid comme à chaud (tableau 15-B). Ce sel peut être obtenu lors de l'évaporation d'eaux de mer ou par la concentration d'eaux saumâtres continentales.

Les *nitrites* et *nitrites* de sodium sont rarement observés en quantité notable dans les sols. Le nitrate de sodium a été longtemps un engrais azoté important. Il provenait du Chili et de certains gisements de guanos. On peut l'obtenir ^{des nitrates} également par oxydation biologique d'ions ammonium de toute origine. [Sa solubilité est très grande (tableau 15-B).] _{cf. Chapitre 33}

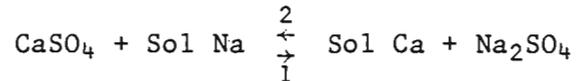
La réduction des nitrates en nitrites s'effectue en conditions anaérobies.

Les *sulfates de sodium* (thénardite), de *potassium*, de *magnésium* (epsomite et hexahydrate), de *sodium* et *magnésium* (bloedite) sont beaucoup moins fréquents que les chlorures correspondants, mais loin d'être négligeables. Les sulfates de calcium seront examinés plus loin, car leur solubilité est bien moindre. L'origine du soufre est

parfois à rechercher dans les substances organiques (acides aminés soufrés, mercaptans etc.). Dans les roches éruptives, le soufre est peu abondant. Mais, le plus souvent il provient des sédiments gypseux ou de l'eau de mer.

Le *sulfate de sodium* peut avoir l'une des origines suivantes :

a). Action du gypse sur un sol sodique.

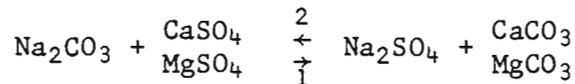
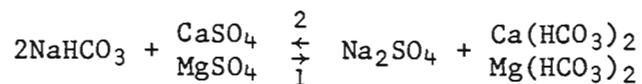


Pour que cette réaction s'effectue dans le sens 1, il est nécessaire que l'approvisionnement en gypse soit constant et important et que le sulfate de sodium formé soit évacué, puisque sa solubilité est plus forte que celle du gypse.

Ce type de réaction se produit dans la nature. Le sulfate de sodium formé se rassemble dans des bassins fermés et se dépose par évaporation.

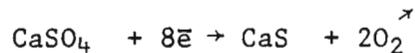
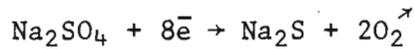
Cette réaction a lieu aussi lorsque l'on cherche à récupérer des sols sodiques (cf. paragraphe 7).

b). Action du bicarbonate ou ^{du} ~~du~~ carbonate de sodium sur des sulfates de calcium et de magnésium :

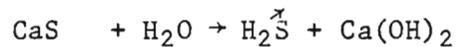
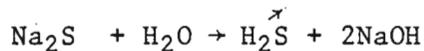


Les réactions qui tendent à former du sulfate de sodium ne peuvent progresser que si les ions calcium et magnésium sont éliminés soit sous forme d'ions bicarbonates soit précipités sous forme de carbonates.

Les *sulfures* de *calcium* et de *sodium* sont formés par réduction en milieu anaérobie des sulfates de calcium et de sodium. Ces réactions se produisent dans des milieux riches en sels, fournis par l'eau de mer et en substances organiques réductrices, dues à la décomposition des palétuviers dans les zones de mangrove et riches en microorganismes.

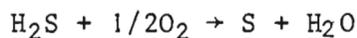


Ces sulfures sont décomposés par l'eau en produisant de l'hydrogène sulfuré :



Les bases formées se combineront au gaz carbonique fourni par les végétaux pour donner des bicarbonates et carbonates⁽¹⁾.

Un changement des conditions réductrices, par suite du drainage, provoque un retour à l'oxydation avec formation d'ions sulfates.

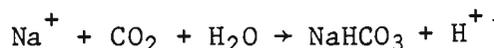


Le pH du milieu s'abaisse alors fortement avec réaction de l'acide formé avec le fer. Ce sont des microorganismes particuliers qui régissent ces réactions. (cf chapitre 22)

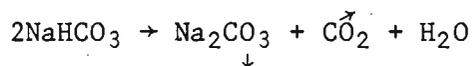
Les *carbonates* et *bicarbonates* de *sodium*. La liste en a été donnée au chapitre 3. L'origine de l'ion bicarbonate ou carbonate est à rechercher dans diverses directions : le gaz carbonique de l'atmosphère, la minéralisation des matières organiques, les roches carbonatées (calcaires et dolomies). Le sodium peut également provenir de diverses sources : l'altération de roches éruptives, des sols sodiques, des sels de sodium.

(1). WHITTIG et JANITZKY, 1963.

a). Roches éruptives. L'altération permet la formation d'ions Na^+ , couplées avec l'ion bicarbonate :

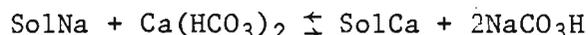


Ces bicarbonates restent en solution et peuvent être évacués ; ou bien, par concentration et perte de gaz carbonique, il y a précipitation de carbonate :

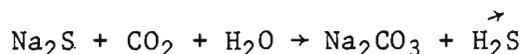


La décomposition de matières organiques contenant du sodium permet d'écrire des réactions analogues ⁽¹⁾.

b). Un sol riche en sodium réagit avec du bicarbonate de calcium :



c). En milieu réducteur, on peut avoir les réactions suivantes :



Les réactions qui viennent d'être évoquées sont quelques unes, parmi les très nombreuses possibles, qui se déroulent dans la nature. Tous les sels présentés ci-dessus sont très solubles. Pour qu'ils puissent exister dans les sols sous forme solide il faut que deux conditions soient remplies, en raison du fait qu'ils apparaissent au cours de *réactions d'équilibre* (comme les réactions de la page 15-4) :

1. L'un des produits de la réaction doit être éliminé par *précipitation* (carbonate de calcium par exemple), tandis que le sel le plus soluble demeure en solution.

2. Cette précipitation doit s'accompagner, ou être suivie, d'une *concentration* importante des solutions.

(1). WHITTIG et JANITZKY, 1963.

La présence du produit n'est donc possible que s'il y a évaporation intense, dans un climat semi-aride, ou drainage réduit, ou les deux ensemble. C'est dans ces conditions que peut apparaître le sulfate de sodium dans les réactions de la page 15-4, ou bien le chlorure de sodium dans certains périmètres d'irrigation.

Aux quelques sels présentés plus haut, on peut en ajouter d'autres, beaucoup moins fréquents comme l'iodate de sodium (qui accompagne le nitrate), le borate de sodium, la célestine (sulfate de strontium), la barytine (sulfate de baryum), la bloedite (sulfate de sodium et de magnésium).

3. L'ORIGINE DES IONS.

Un sel comprend deux parties, un cation et un anion, dont l'origine première n'est pas la même.

Les *cations* proviennent de l'altération de roches dont les principaux constituants sont les feldspaths, les feldspathoïdes, les micas, les amphiboles, les pyroxènes et les péridots.

Les *anions* Cl^- et SO_4^{2-} proviennent essentiellement des fumeroles d'origine volcanique qui sont incorporées presque immédiatement aux eaux océaniques, tandis que HCO_3^- et CO_3^{2-} ont surtout pour origine le CO_2 de l'atmosphère.

Les cations, sous forme de bicarbonates, et les anions Cl^- et SO_4^{2-} se réunissent dans les océans, où ils vont participer à la formation de nouvelles roches : les roches sédimentaires. L'émersion puis la dissolution de celles-ci fournit un nouveau contingent d'anions et de cations qui vont s'ajouter à ceux provenant de l'hydrolyse des roches ignées et métamorphiques. Cet ensemble d'anions et cations va être, de nouveau, entraîné par les eaux jusqu'aux océans.

On aura ainsi une évolution cyclique (Fig.15-1) où le sol ne représente qu'une étape, parmi celles qui nous intéressent.

A. LES ROCHES.

Les *roches ignées* et *métamorphiques* ne renferment que de faibles quantités de métalloïdes susceptibles de former des anions (tableaux 15-C et 15-D), environ cent fois moins que de cations. Comme il n'existe pas pour F, Cl, Br, I, de sels peu solubles (à l'exception de ceux formés avec Pb, Hg, Ag. eux-mêmes très ^{peu} abondants), ces anions sont évacués vers la mer et leur accumulation sur les continents ne peut être que temporaire. Il n'en est pas de même pour les carbonates et les sulfates dont les combinaisons avec le calcium sont peu ou très peu solubles.

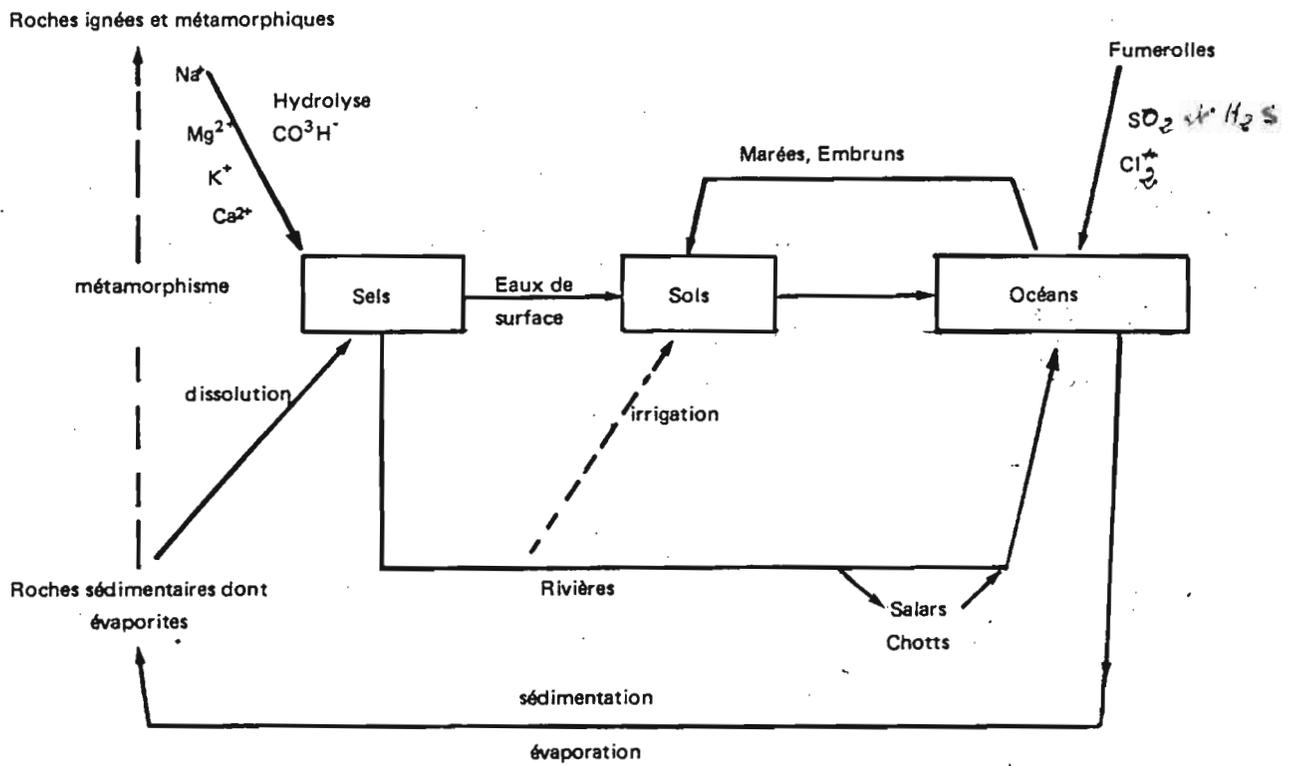


FIG. 15-1 - FORMATION ET DIFFÉRENTES ÉTAPES DE LA VIE DES SELS A LA SURFACE DU GLOBE

	Schistes	Grès	Roches carbonatées	Roches(1) Ignées
Na	0,96	0,33	0,04	2,83
K	2,66	1,07	0,27	2,59
Mg	1,6	0,7	4,8	2,09
Ca	2,4	0,8	40,4	3,65
S	0,24	0,02	0,12	0,026
Cl	0,018	0,001	0,015	0,031
F	0,074	0,027	0,033	0,062

Tableau 15-C : Teneurs de quelques roches en éléments constitutifs des sels en %.

	Gabbros	Grano-diorites	Syénites	Granites
F	300	200	600	500
Cl	200	540	400	300
Br	2,0	2,5	1,0	1,6
I	-	-	-	-

Tableau 15-D : Teneurs de quelques roches éruptives en halogènes en g/tonne.

	Année	SO ₂	Cl	F
Cerro Negro	1968	120	180	3
	1971	2000	2000	50
Fuego	1971	10000	30000	600

Tableau 15-E : Quantité de gaz émis, en tonnes par jour, par deux volcans d'Amérique Centrale. STOIBER et ROSE, 1974.

(1). Quelques données récentes sur l'Australie (basaltes) confirment ces chiffres.

Ces roches ignées et métamorphiques contiennent en abondance tous les cations. Après lyse, ceux sous forme de bicarbonates peuvent être évacués complètement ou précipités sous formes de carbonates. Un appoint important est fourni par les roches sédimentaires et les évaporites.

Une partie de ces sels dissous peut rejoindre les eaux douces puis les océans. Une autre partie peut s'immobiliser sur le continent en fonction de leur aptitude à former des sels insolubles ou des minéraux argileux : le calcium précipite le premier sous forme de carbonate, le magnésium et le potassium servent à constituer des minéraux argileux, le sodium se dépose le dernier et dans les régions les plus sèches.

Les calcaires et les dolomies vont se former dans les océans à partir des ions Ca^{2+} et Mg^{2+} issus des continents et des ions HCO_3^- et CO_3^{2-} provenant soit des continents, soit de l'atmosphère, soit d'être vivants.

B. LES FUMEROLLES.

Les *fumerolles volcaniques* sont les sources importantes de chlore et de soufre. Au cours des éruptions volcaniques, des quantités considérables de ces deux éléments sont lancées dans l'atmosphère d'où ils rejoignent rapidement les océans. Le tableau 15-E présente les teneurs des gaz émis par deux volcans d'Amérique Centrale au cours d'éruption récentes. Or les volcans, en grand nombre, ont fonctionné à toutes les époques géologiques et ont approvisionné ainsi les eaux océaniques en anions, (tout spécialement en chlorure)⁽¹⁾. Il y a donc là une réserve importante à partir de laquelle vont pouvoir se constituer les roches sédimentaires riches en chlorures et/ou sulfates, dites évaporites, qui se déposent à l'air libre. La liste des sels formés est fort longue (chapitre 3).

(1). "L'eau de mer peut être considérée comme le résultat de la neutralisation des acides provenant des volcans par les bases provenant de l'altération météorique" SILLEN (1961).

C. LES EAUX OCEANIQUES.

Tout d'abord, le dépôt de ces évaporites nécessite des conditions géologiques et climatiques particulières. Il faut que le relief, près des rivages, soit très plat ^{pour que le continent} et puisse être envahi par la mer sur de grandes distances ; en même temps, il est nécessaire que le climat soit d'une aridité prononcée. De telles conditions se sont trouvées réunies à diverses époques : Permien, Trias, Portlandien, fin Crétacé etc. Des tranches assez minces d'eau de mer se sont trouvées étalées sur de grandes étendues et se sont évaporées en déposant leur contenu salin. D'une manière générale, on observe d'abord le dépôt des sels les moins solubles pour terminer par les plus solubles : calcaires, gypse, halite, sylvinite.

Les terres émergées actuelles résultent d'une phase tectonique intense : orogènes alpine et andine fortement activées au cours du Quaternaire. Les zones de relief plat, susceptibles d'être envahies par la mer, sont très étroites et correspondent aux étendues recouvertes par les marées dans les régions tropicales : mangroves, tannes etc. Parmi les rares régions où se déposent actuellement des sels, citons le pays *Danakil* en Erythrée et la *Mer Morte* (ancien lac Lisan) au Moyen-Orient. De fortes accumulations s'y sont produites au cours des temps récents et on peut y extraire des sels de potassium (chlorure mais aussi des sulfates mixtes comme la *carallite*) (cf. chapitre 3).

Au cours de périodes géologiques récentes, on a eu lieu des *transgressions marines*, invasions permanentes ou temporaires de la mer sur les continents (en Hollande, à différentes reprises). La récupération de terres situées à un niveau souvent inférieur à celui des mers est une tâche permanente.

L'invasion des terres par les *marées* peut être quotidienne, mensuelle ou plus rare. Dans certains estuaires, la pénétration des

eaux de mer se fait sur plusieurs dizaines de kilomètres. Si des cultures sont installées près des côtes, il faut prendre grand soin de les protéger par des systèmes de digues, munies de clapets pour empêcher l'invasion de l'eau salée. L'irrigation des rizières pose alors des problèmes ardues qui ont été résolus par les populations riveraines (Sierra Leone, Guinée). Les grandes marées peuvent pénétrer profondément⁽¹⁾. L'eau de mer supprime la végétation normale, mais est insuffisante pour permettre une végétation halophyte. Ce sont les *tannes* connus au Sénégal, à Madagascar.

Les zones couvertes par les marées quotidiennes portent une végétation spéciale : la *mangrove*, peuplée de palétuviers. Les sols sont hydromorphes et halomorphes. Les phénomènes de réduction portent sur le fer et le soufre ; l'odeur est souvent fétide. On peut récupérer de tels sols pour y développer des cocoteraies ou des rizières, après désalinisation. Mais un problème important est le développement d'une *très forte acidité* due à l'oxydation du soufre et des ions sulfures en sulfates. *accompagnés d'ions H^+ (cf. chapitre 28)*.

Au cours de la *formation des deltas*, des alluvions récentes, d'origine continentale, sont déposées dans la mer. Elles progressent vers le large et s'exondent graduellement. Si le climat est sec, elles restent salés très longtemps, surtout en profondeur. L'irrigation peut faire disparaître les sels solubles mais, si elle est mal conduite avec un drainage insuffisant, elle augmentera la concentration en sels, au lieu de la diminuer.

L'effet des *embruns* se fait sentir très loin des côtes dans les régions semi-arides et arides. Les océans fournissent de très fines gouttelettes qui sont poussées vers l'intérieur des terres par les vents, à plusieurs dizaines de kilomètres (Israël⁽²⁾, Sénégal, Australie du sud); Les faibles quantités transportées peuvent, à la longue, avoir un effet non négligeable.

(1). Jusqu'à 120 km suivant les estuaires ; (2). YAALON, 1964 ; JESSUP, 1960 pense que les chlorures migrent par transport éolien à partir des dépressions lacustres.

En Australie⁽¹⁾, l'eau de pluie a été analysée pendant deux ans sur 24 stations près de la côte et jusqu'à 320 km de celle-ci dans l'état de Victoria.

Les résultats obtenus sont les suivants :

111 à 3,5 kg/ha/an de Na^+

188 à 5 kg/ha/an de Cl^-

A partir de 200 km de la côte, Ca^{2+} et CO_3^{2-} deviennent prépondérants. Pour HUTTON et LESLIE, l'influence de l'océan est sensible jusqu'à 125 km de la côte ; mais plus loin, ce sont les sels provenant du continent lui-même qui l'emportent.

D'autres déterminations ont été effectuées dans l'Australie de l'ouest (Western Australia) ; elles donnent les résultats suivants :

98 - 2 kg/ha/an de Na^+

180 - 2 kg/ha/an de Cl^-

A Townsville (Queensland), dans une région humide, on obtient encore des apports de chlorure de sodium :

22 à 13 kg/ha/an de Na^+

53 à 23 kg/ha/an de Cl^-

Toutes ces données indiquent que l'influence des océans sur la salinisation des sols est particulièrement nette le long des côtes.

D. LES EAUX CONTINENTALES.

L'effet des eaux marines est en fin de compte limité, car elles n'intéressent qu'un territoire assez étroit. Par contre, l'effet des eaux continentales est plus important.

Une partie des eaux de pluie circule en surface immédiatement après les précipitations et va rejoindre rapidement les rivières. Elles n'ont guère le temps de se charger en sels. Une autre partie va alimen-

(1). Travaux de HUTTON et LESLIE, 1958 cités par GUNN et RICHARDSON, 1979.

ter les nappes, dissolvant des sels ^{ou des ions,} sur leur parcours souterrain avant de les fournir aux rivières.

Dans les pays à précipitations élevées ou régulières, la charge saline n'a, en général, guère d'importance agricole. Mais dans certains cas, toutefois, cette charge est néfaste : les industries alsaciennes d'extraction de potasse polluent le Rhin avec des tonnages importants de sels qui nuisent à l'agriculture hollandaise, à plusieurs centaines de kilomètres.

Dans les pays à climat semi-aride, un appoint d'eau ^{est} nécessaire pour obtenir une récolte convenable ; dès que les précipitations ^{descendent} au-dessous de 500 mm, l'irrigation est nécessaire : pour-tour de la Méditerranée, sud de l'U.R.S.S., Asie mineure, Inde, Pakistan, Ethiopie, sud-ouest des U.S.A. et Mexique, Chili, Pérou, entre autres.

Les caractéristiques des eaux sont alors importantes à connaître. On les apprécie globalement en estimant le poids en résidu sec :

moins de 1000 ppm	bonnes
1000 à 3000 ppm	médiocres
plus de 3000 ppm	mauvaises

Les teneurs en anions (Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- , parfois CO_3^{2-}) et en cations (Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+}), varient beaucoup d'une région à une autre, en raison des différences de roche-mère, de sols, de conditions climatiques. Par exemple, dans la cuvette de Mexico, les sels sont des chlorures et des carbonates de sodium ; dans le cours inférieur du Don, en U.R.S.S., ou au Canada près d'Edmonton, ce sont les sulfates et les bicarbonates de sodium et de calcium qui dominent.

L'irrigation des sols s'effectue avec l'eau disponible qui peut provenir de surface ou de profondeur. Le tableau 15-F donne la composition de quelques eaux de surface servant à l'irrigation.

	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	CO ₃ ²⁻	Σ	Ca ²⁺	Mg ²⁺	K ⁺	Na ⁺	Σ	
Mejerda (Tunisie)	22,7	13,9	2,3	-	38,9	11,1	5,2	0,2	22,4	38,9	
Nil	Crue	0,14	0,16	1,44	0,23	1,97	0,64	0,57	-	0,50	1,93
	Etiage	0,46	0,23	3,03	1,44	5,16	0,87	0,72	-	2,04	3,65
Lac Tchad	tr.	tr.	1,04	0	1,4	0,56	0,36	0,13	0,36	1,41	

Tableau 15-F : Composition de quelques eaux de source ou nappe. en mg/l

	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	CO ₃ ²⁻	Σ	Ca ²⁺	Mg ²⁺	K ⁺	Na ⁺	Σ
Volvic 1 (63) 2	2	7,5	6,7	64	-	-	10,4	6	5,4	8	-
	0,03	0,2	0,14	1,0	-	1,35	0,5	0,5	0,1	0,3	1,4
Font Vella 1 (Catalogne) 2	0	7,9	7,0	90	-	-	21	5	1,0	8,0	-
	0	0,2	0,14	1,5	-	1,84	1,05	0,4	0,03	0,3	1,8
Chantereine 1 (Chelles 77)	0	18	52	43,0	-	-	119	28	2	7	-
	0	0,5	1,0	7,0	-	8,5	5,9	2,3	0,05	0,3	8,25
Contrexéville 1 (88) 2	1	6	1058	386	-	-	451	66	3	8	-
	0,01	0,17	22	6,2	-	28,4	22,5	5,5	0,08	0,3	28,4
Nefzaoua Douz (Tunisie)	1	337	300	60	-	-	117	45	-	173	-
	2	9,4	6,4	2,0	-	17,8	5,9	3,8	-	7,5	17,2
CFI (Tunisie) Cont. Intercal.	1	710	1269	96	-	-	39,3	52	-	564	-
	2	20,0	26,4	3,2	-	49,6	19,7	43	-	24,5	48,5

Tableau 15-G : Composition de quelques eaux de profondeur.

1 en ppm
2 en mé/l

L'eau de la *Medjerda*⁽¹⁾, en Tunisie, descend des massifs montagneux du nord et de l'ouest du pays, riches en sédiments salins (gypse et halite). La charge est élevée (2 à 3000 ppm). Cette eau peut servir à l'irrigation des zones sèches en prenant de grandes précautions : dates des semis et de l'irrigation, quantité d'eau, qualité du drainage.. Une irrigation mal conduite dans ce bassin aboutira inmanquablement à l'accumulation de sels dans les sols.

En *Irak*, HARRIS⁽²⁾ observe que la salinisation des sols est due à l'irrigation par des eaux qui ont traversé des sédiments déjà salés (couches de Fars). Ce sont ces sels et non ceux de la mer qui provoquent la salinisation des sols.

L'eau du *Nil* provient des régions volcaniques et cristallines de l'Afrique Orientale (Ethiopie, Kenya, Uganda, Soudan). Cette eau ne contient pas d'anions Cl^- et SO_4^{2-} . Les cations Ca^{2+} , Na^+ , Mg^{2+} sont d'autre part peu abondants. Cette eau est donc peu minéralisée (100 à 300 ppm) avec une teneur en silice variant de 20 à 60 ppm suivant les saisons. Les seuls anions pouvant équilibrer les cations sont les bicarbonates et carbonates. Le passage par le plan d'eau d'Assouan où l'évaporation est intense, risque d'augmenter les teneurs en carbonates.

Dans la *Cuvette Tchadienne*, les eaux du lac proviennent, par l'intermédiaire du Logone et du Chari, des hauteurs cristallines du nord du Cameroun et de la République Centrafricaine. La concentration d'eaux très faiblement chargées (comme celle du Nil) aboutit à la formation de carbonates ; localement des sulfates⁽³⁾ (où le soufre est d'origine organique) peuvent apparaître.

(1). Rapport UNESCO-UNDP, CRUESI, 1970 ; (2). HARRIS, 1960 ; cf. également ALTAÏE, SYS et STOOPS, 1969 ; (3). CHEVERRY, 1974.

Dans la plaine cotière (fig. 15 - 2b), on peut distinguer trois parties dans la partie supérieure où la nappe est très profonde, le risque de salinisation est très faible ; dans la partie moyenne, où la nappe est à 1 ou 2 mètres de la surface, le risque de salinisation est élevé, et le drainage indispensable ; dans la partie inférieure...

Exemple d'un système d'irrigation, sur la côte ouest du Mexique (cf. fig.15-2a), le long de l'Océan Pacifique entre Culiacan et Guaymas. Les eaux d'irrigation proviennent de barrages situés dans la Sierra Madre occidentale, dans des terrains sédimentaires et volcaniques. Ces barrages rassemblent des eaux tombées sur de vastes bassins où la pluviométrie est de 0,7 à 1,2 m/an. Au départ, les eaux sont très peu chargées. Elles vont toutefois se concentrer pendant le parcours vers les plaines où la pluviométrie est très réduite (0,2 à 0,5m) ; les teneurs en sels sont alors de 4 à 500 ppm.

→ Dans la partie inférieure, la nappe phréatique est trop haute (à moins d'un mètre par exemple), la pente est trop faible, la hauteur du sol au-dessus du niveau de la mer est insuffisante. Il vaut mieux renoncer à irriguer.

Dans l'exemple cité, le parcours des eaux d'irrigation est faible (quelques dizaines de kilomètres). Dans d'autres cas, les rivières sont très longues, avec des barrages situés très loin en amont des zones à irriguer. C'est celui du Colorado, dans le sud-ouest des U.S.A. où l'eau doit "travailler" en Californie du sud, en Arizona avant de parvenir à Mexicali où l'attendent encore 300.000 ha. La charge en sels passe graduellement de 8 à 900 ppm à 1200 ppm. A ce stade, l'irrigation doit être conduite avec le plus grand soin et les canaux sont contruits et placés de manière à éviter la moindre perte.

L'eau des *nappes* superficielles ou profondes peut être utilisée, elle aussi, pour l'irrigation des cultures. Cette eau présente des qualités très variables suivant son origine. A titre d'exemple, le tableau 15-G donne la composition de quelques eaux de profondeur ; on voit très nettement qu'elle reflète la nature des terrains traversés.

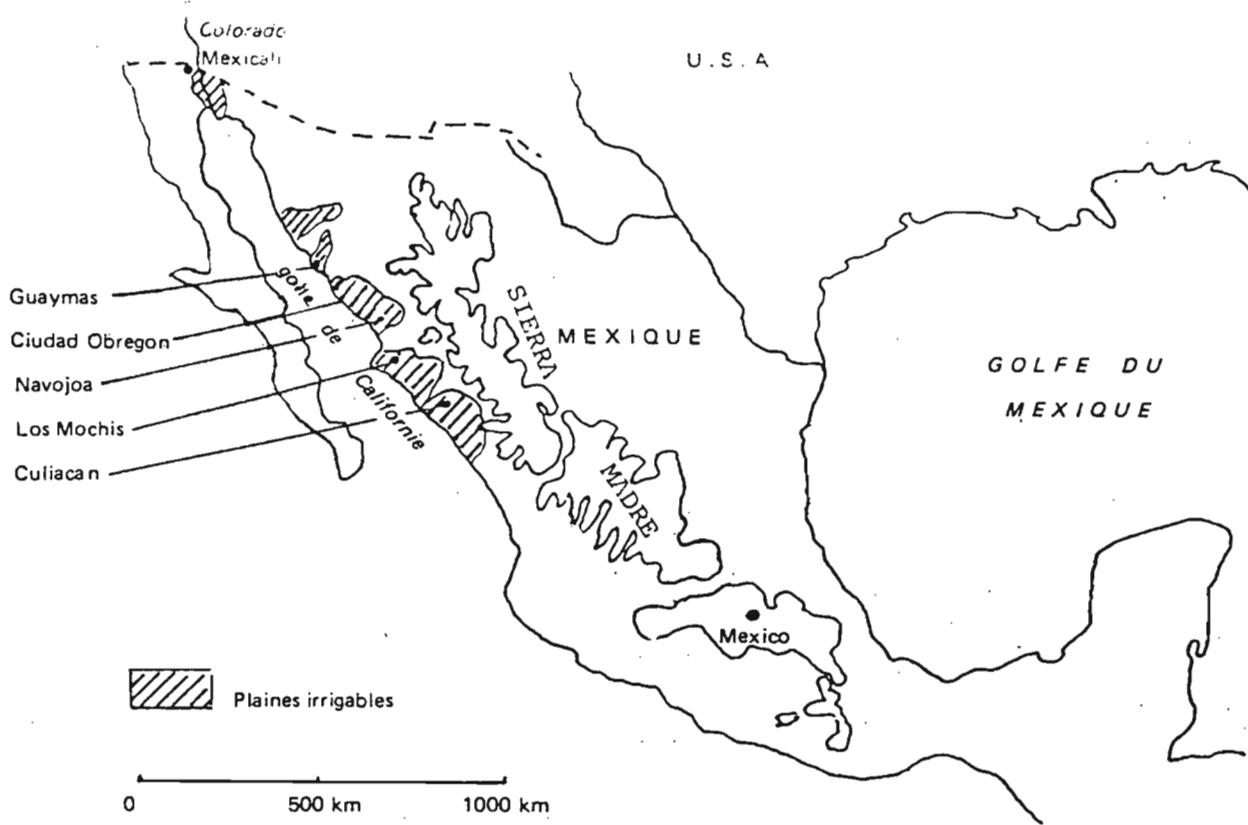


FIG. 15-2a - Quelques plaines irrigables de la côte ouest du Mexique.

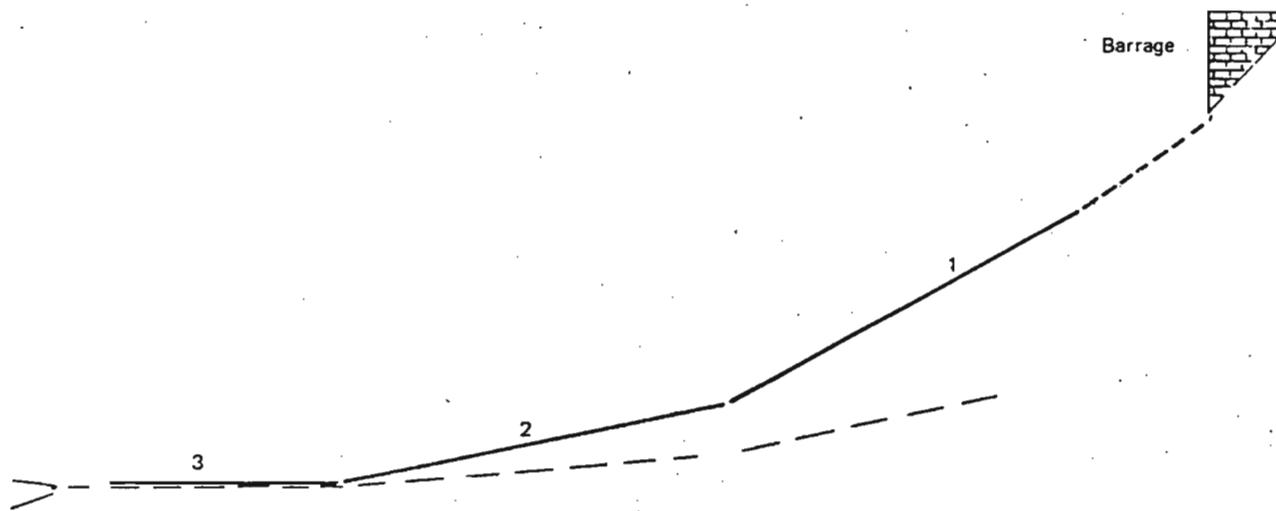


FIG. 15-2b - PLAINES IRRIGABLES DE LA CÔTE OUEST DU MEXIQUE

- 1 - nappe phréatique profonde - pas de danger de salinisation
- 2 - nappe phréatique à 2 m environ - danger de salinisation - le drainage est à conduire avec soin
- 3 - nappe phréatique trop haute - pas de drainage possible.

E. L'EVAPORATION CONTINENTALE.

Dans diverses parties du monde, semi-arides ou arides, des cours d'eau en provenance de régions humides ne peuvent trouver leur chemin jusqu'à la mer. De telles rivières sont qualifiées d'"allogènes". Les eaux se perdent dans des plaines où elles finissent par s'évaporer en laissant sur le fond leur charge de sels.

De telles zones ont reçu des noms particuliers. En Amérique du Nord, on parlera de "*bolson*" en Amérique du Sud "*salar*", en Afrique du Sud "*pan*"; en Afrique du Nord "*chott*". Il en existe de semblables en Australie centrale. Les sels qui s'y accumulent sont variés, dépendent de la nature du bassin environnant et de la profondeur de la tranche d'eau. A titre d'illustration, citons un exemple du nord du Tchad donné par GAC et al⁽¹⁾. En surface, on observe de la montmorillonite, des carbonates de calcium et de calcium-magnésium, du carbonate de sodium, du sulfate de sodium, du chlorure de sodium, du chlorure de potassium. A 60 cm on trouvera une séquence inverse. Les auteurs signalent également dans ces conditions, la fréquence des sels mixtes, comme la pirssonite, la gay-lussite, la hunttdite ou la burkéite.

En Afrique Orientale, le lac Assal a été étudié par GASSE et STIELTJES⁽²⁾. Ce lac est sans communication avec la mer et les sels qui l'entourent proviennent de l'évaporation d'eaux continentales ayant pour origine l'Ethiopie. La succession calcaire, gypse, halite y a été observée avec des niveaux de diatomites.

(1). GAC et al, 1979 ; (2). GASSE et STIELTJES, 1973.

4. CARACTERISATION DES SELS SOLUBLES.

4.1. METHODES VISUELLES.

La présence de fortes teneurs en sels se remarque. Les sels précipitent et forment de véritables encroûtements à la surface du sol (craquements caractéristiques sous les pas). On peut également observer des taches discontinues, des cristallisations dans le sol, à faible profondeur. Souvent sa morphologie en est modifiée : la présence de sels solubles se traduit par une structure poudreuse assez typique. Lorsque beaucoup de sodium est fixé sur le complexe absorbant, elle devient massive ou colonnaire.

Influence sur la végétation.

Les sels provoquent l'élimination radicale d'un très grand nombre d'espèces. Seules, celles que l'on qualifie d'*halophiles* résistent.

a). *Végétation naturelle.*

. Divers arbres : les palétuviers le long des côtes de la zone intertropicale, avec les genres *Avicennia*, *Rhizophora* etc. *Salvadora angustifolia*, à Madagascar, se développent bien dans les sols très salés.

. Divers buissons, appartenant aux *Chénopodiacées*, *Apocynacées*, *Asclépiadacées* etc.

. Diverses plantes herbacées : *Convolvulacées* par exemple, sont indicatrices de sels. Leur connaissance est précieuse. Mais, elles varient d'un pays à un autre et n'ont pas partout la même signification.

b). *Végétation cultivée.*

Dans une plantation, les sels provoquent l'arrêt du développement avec apparition sur le sol de taches stériles, ou tout au moins de zones à développement végétal médiocre. Au Mexique on a établi une corrélation entre la salinité du sol et la hauteur des plants de

coton à une époque donnée.

4.2. TECHNIQUES ANALYTIQUES.

Mais dans beaucoup de cas, les méthodes visuelles ne suffisent pas et il faut avoir recours à des *techniques analytiques qualitatives*. Chaque anion et cation doit pouvoir être identifié.

Cl^-	précipité par Ag^+ (AgCl)
SO_4^{2-}	précipité par Ba^{2+} (BaSO_4)
NO_3^-	anneau brun avec un sel ferreux
HCO_3^-	réaction avec indicateurs (Hélianthine
CO_3^{2-}	colorés Phénolphtaléine)
Ca^{2+}	précipité avec oxalate - flamme rouge
Mg^{2+}	précipité avec phosphate d'ammonium : MgNH_4PO_4
K^+	précipité avec cobaltinitrite de sodium - flamme violet pâle.
Na^+	précipité avec acétate d'urane - flamme jaune

4.3. EXTRACTION DES SELS SOLUBLES.

Il n'y a pas encore de méthode universellement acceptée pour l'extraction des sels solubles. On peut avoir recours à la méthode de la pâte saturée (cf. chapitre 6, page 6.32). A l'O.R.S.T.O.M., on utilise une succession d'extractions où le rapport sol/eau varie de 1/2 à 1/10. On espère ainsi séparer les sels les plus solubles des sels les moins solubles. Sur les solutions obtenues, on mesure la conductivité électrique CE, le pH et les teneurs en anions et en cations ; on peut également mesurer la CEC du sol.

La *conductivité électrique* CE est mesurée à l'aide d'un conductimètre (cf. chapitre 5 et 6). On rappelle qu'il existe une relation linéaire entre la conductivité exprimée en mS et la teneur en ions de la solution exprimée en $\text{m}\text{é l}^{-1}$, telle que : (Fig.15-3).

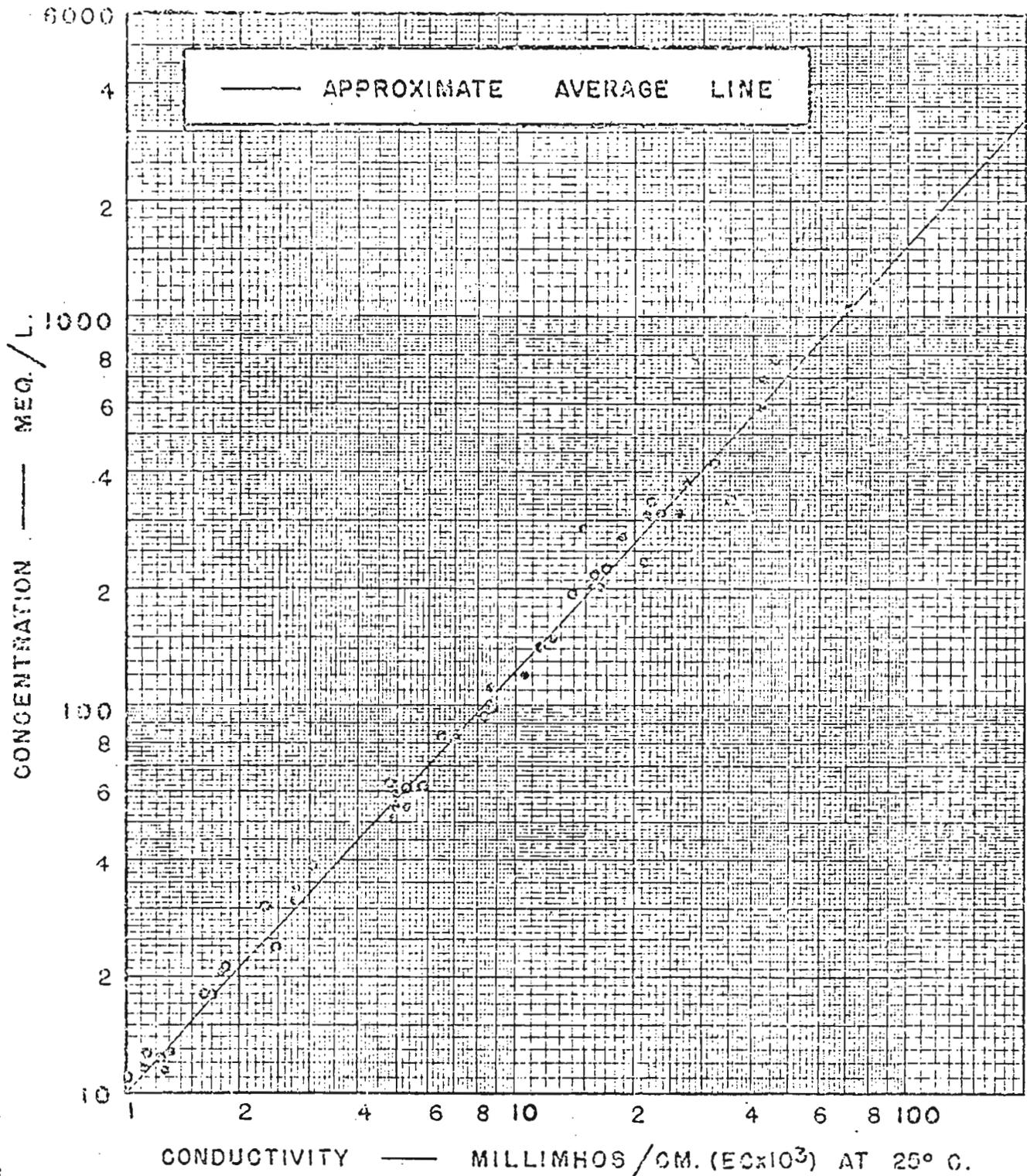


Fig. 15-3 : Relation entre la conductivité électrique et la concentration des extraits de pâte saturée, d'après RICHARDS (1952).

1 mS	→	10 mē 1 ⁻¹
10 mS	→	100 mē 1 ⁻¹
100 mS	→	1000 mē 1 ⁻¹

La mesure de la conductivité électrique permet donc d'avoir très rapidement une idée de la quantité d'ions présents dans la solution d'un sol. Il suffit de multiplier par 10 le chiffre de la conductivité exprimée en mS/cm. On rappelle de nouveau que cette valeur n'est évidemment valable que dans un contexte climatique, géologique, salin déterminé. Il est toujours recommandé, dans un périmètre donné, d'établir la droite CE/concentration correspondante.

Les *teneurs* en *anions* et *cations* sont évaluées suivant les techniques qui ont été indiquées précédemment :

- Ca²⁺ et Mg²⁺ par complexométrie ou absorption atomique ; K⁺ et Na⁺ par photométrie de flamme ;

- HCO₃⁻ et CO₃²⁻ par acidimétrie, SO₄²⁻ par turbidimétrie, Cl⁻ par volumétrie ou potentiométrie.

Les tableaux 15 ~~4~~, I, J donnent la composition de quelques solutions correspondant à la pâte saturée de sols contenant ou très peu ou beaucoup de sels solubles. La somme des anions doit être sensiblement égale à celle des cations ; la somme anions + cations doit être à peu près équivalente à CE x 10.

Parmi les cations extraits, le sodium a une importance considérable, car il a une influence sur les caractéristiques du sol et sur le développement des végétaux.

On calcule ainsi le *Sodium Adsorption Ratio* ou *S A R*

$$S A R = \frac{Na^+}{\sqrt{\frac{Ca^{2+} + Mg^{2+}}{2}}}$$

à l'aide des valeurs de Na⁺, Ca²⁺ et Mg²⁺ déterminées à partir de l'extrait de pâte saturée. On considère que le sodium est sans influence dommageable sur les cultures quand le S A R est inférieur à 13.

Well	Deth in m	ECx10 ^b	Milliequivalents per litre								SAR "Residual Na ₂ CO ₃ "		pH
			Ca	Mg	Na	K	CO ₃	HCO ₃	SO ₄	Cl			
P8	2	729	5,80	1,73	2,30	0,40	-	8,92	0,48	0,11	1,2	1,4	7,4
P16	2	1430	6,90	1,48	3,10	0,40	-	8,88	2,52	0,22	1,5	0,5	7,2
P16	10	2490	12,70	3,54	8,90	0,40	-	11,52	13,50	0,42	3,2	0	7,6
P29	15	1095	0,90	0,25	7,0	0,20	-	6,16	0,73	1,18	9,2	5,0	7,8
P26	10	1505	3,40	0,99	12,80	0,20	-	14,62	1,73	0,76	8,6	10,2	7,5
T3	10	3660	11,30	1,07	16,70	0,90	-	3,68	24,5	2,39	6,7	0	7,5
T3	50	5650	27,0	4,18	4,60	0,90	-	29,98	1,08	4,05	1,2	0	7,7
T2 ^{IV}	38	902	5,35	1,23	4,0	0,40	-	8,06	2,86	0,31	2,2	1,5	7,7
T1	31	125	1,55	0,25	0,3	0,10	-	1,62	0,38	0,11	0,3	0	7,2
T4	10	3125	2,55	13,20	31,60	0,50	-	38,40	7,58	0,42	11,3	22,6	7,8
T4	50	1650	2,14	1,40	5,80	0,70	-	7,60	2,35	0,76	4,3	4,1	7,6
Spring (near T4)		3000	1,95	0,15	38,5	0,30	-	34,88	4,14	1,50	37,7	32,8	7,9
T5	55	368	2,40	0,49	1,60	0,40	-	4,40	0,27	0,06	1,3	1,5	7,4
P2	43	259	1,95	0,08	1,10	0,20	-	2,68	0,33	0,21	1,1	0,7	7,3
P10	22	1392	5,60	0,82	5,30	0,40	-	11,68	0,46	0,20	3,0	5,3	7,7
P10	31	555	0,70	0,08	4,80	0,20	-	3,74	1,35	0,28	7,7	3,0	7,5
Laque	-	107	0,80	0,08	0,30	0,10	-	1,10	0,13	0,14	0,5	0,2	7,0

Tableau 15-H : Quelques compositions d'eau du Polder BOL-GUINI (Tchad),
d'après DIELEMAN et al, 1963.

	Prof. cm.	Ca ²⁺	Mg ²⁺	K ⁺	Na ⁺	HCO ₃ ⁻	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	SAR
I	0-14	2,4	0,7	0,3	0,3	1,9	1,7	0	
	14-20	3,5	3,1	0,6	0,2	6,2	1,1	0	
	20-43	2,2	1,3	0,6	0,1	2,9	0,9	0,4	
	43-63	1,3	0,7	0,5	0,1	1,4	0,7	0,4	
	63-105	0,9	0,1	0,3	0	0,9	0,5	0	
II	5-30	7,5		0,2	52,5	5,5	0,1	54,0	27,1
	30-47	63,0		0,3	136,4	3,1	0,8	182	24,3
	47-68	50,5		0,3	119,6	2,0	2,4	153	23,8
	68-100	43,0		0,3	97,8	2,0	0,1	123	21,1
III	Vers 100cm	0,7	1,0	17,65		15,0	1,0	3,4	
	"	1,55	1,9	18,1		14,5	2,3	4,8	
	"	1,4	2,1	20,6		8,4	3,9	12,4	

Tableau 15-I : Composition des solutions extraites de pâtes saturées de sols I et II, et de nappes phréatiques dans des sols III.

- I. Sol brun lessivé de Grèce (Alexiades et al, 1973)
 II. Black solonetz à Vegreville près d'Edmonton Canada (Livret guide Excursion Congrès 1978)
 III. Divers sols solonetziques dans le delta du Don (Smirnov, 1970).

Zone with vegetation							
Layer in cm	0-10	10-20	20-40	40-60	60-80	80-100	
pH - sat. paste	7,6	7,7	7,7	7,8	7,7	7,6	
CaCO ₃ total %	39	41	42	42	41	41	
CaCO ₃ active %	14,5	11,0	10,0	8,50	8,0	10,5	
CaSO ₄ - 2H ₂ O % *	trace	trace	trace	trace	trace	trace	
C %	1,15						
N %	0,10						
Organic matter %	2,0						
Ratio C/N	11,5						
EC _e in mmhos/cm 25°C	6,4	7,5	10,0	10,4	11,4	17,3	
SP %	52	51	46	42	43	45	
Composition of the saturation extract in meq/l	Cl ⁻	54,8	65,6	94,1	99,8	120,9	173,0
	SO ₄ ⁻⁻	15,5	16,7	17,5	18,4	20,9	23,8
	HCO ₃ ⁻	3,4	2,5	2,1	1,9	1,6	1,4
	Ca ⁺⁺	27,4	26,9	34,2	34,7	39,6	54,4
	Mg ⁺⁺	11,8	13,5	16,1	16,6	20,5	32,7
	K ⁺	0,5	0,4	0,4	0,4	0,4	0,5
	Na ⁺	35,1	44,6	64,3	67,7	81,7	111,9

* trace : quantity of gypsum below 1%

Tableau 15-J : Caractéristiques de sols salés de la région d'UTIQUE (Rép. de Tunisie) F.A.O.

La quantité des sols solubles augmente avec la profondeur.

On calcule également *Exchangeable Sodium Ratio* ou *ESR*, à partir du sodium échangeable et de la capacité d'échange C E C.

$$E S R = \frac{Na^+ \text{ éch.}}{CEC - Na^+ \text{ éch.}}$$

Un graphique empirique permet d'avoir ESR à partir de SAR (fig.15-4). On peut, à l'aide de ces formules et des graphiques, déterminer rapidement, sans mesures supplémentaires, le taux de sodium

$$k = \frac{Na^+ \text{ éch.} \times 100}{CEC} \text{ fixé sur le complexe absorbant sans mesurer CEC.}$$

Exemple : Soit SAR = 20, la valeur de ESR correspondante (fig.15-4) est 0,26.

$$0,26 = \frac{k}{100 - k}$$

d'où l'on déduit $k = 20\%$.

On peut faire, pour cette détermination, la même remarque que pour celle formulée à propos de CE et la concentration des ions dissous. Il est bon, pour une région donnée, d'établir la relation SAR/ESR, qui lui est propre.

Au lieu de la précédente PALIWAL et MALIVAL⁽¹⁾ proposent une autre équation :

$$E S R = 0,23 + 0,0042 \text{ SAR}$$

L'U.S.D.A.⁽²⁾ propose de déterminer, à partir de S A R, la valeur de E S P (*Exchangeable Sodium Percentage*) d'après l'équation :

$$E S P = \frac{100(-0,0126 + 0,0147 \text{ SAR})}{1 + (-0,0126 + 0,0147 \text{ SAR})}$$

qui sera modifiée par BOWER⁽³⁾ en :

$$E S P = \frac{100(0,0057 + 0,0173 \text{ SAR})}{1 + (0,0057 + 0,0173 \text{ SAR})}$$

(1). PALIWAL et MALIVAL, 1971 ; (2). United States Department of Agriculture ; (3). BOWER, 1959.

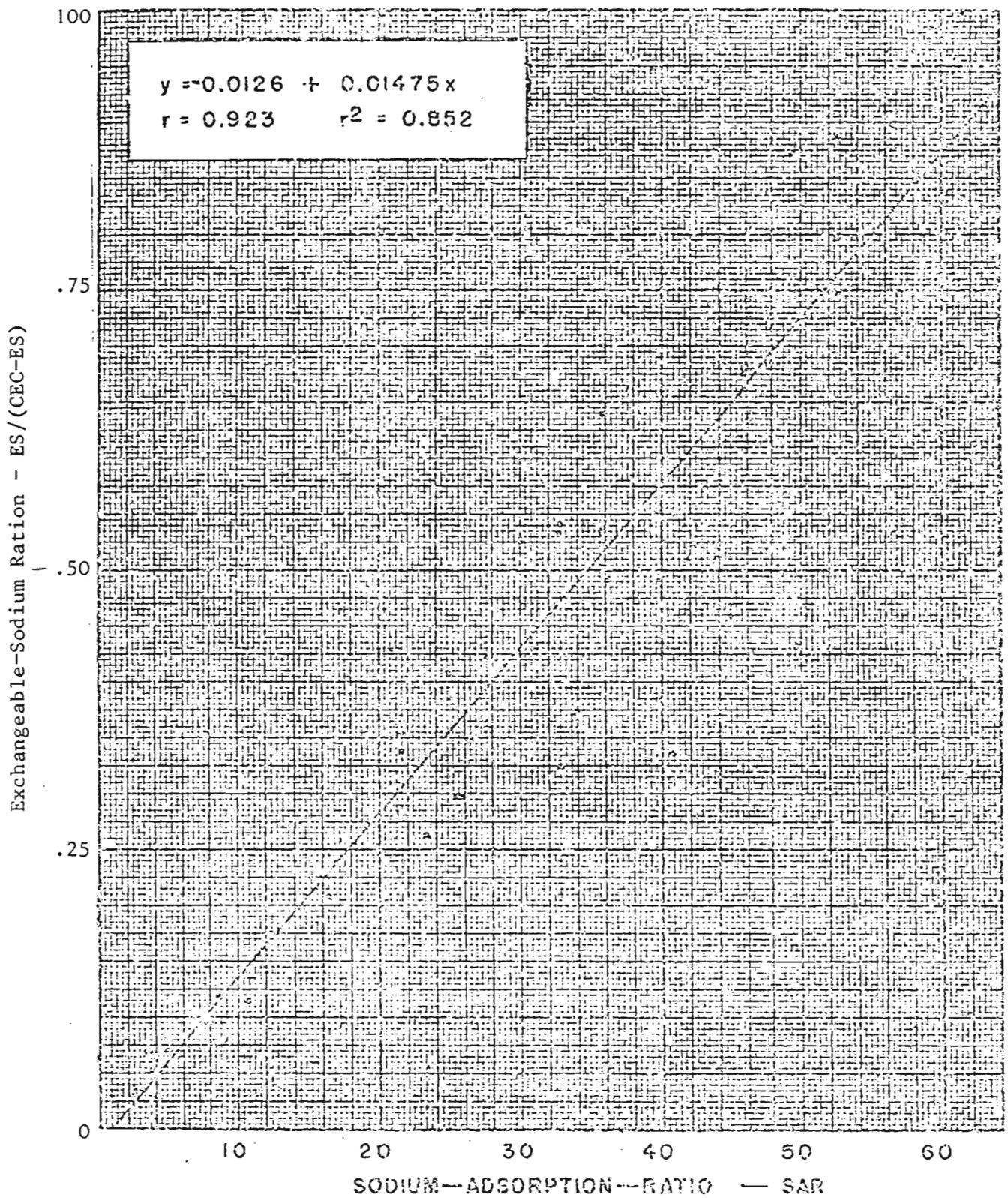


Fig.15-4: Relation entre le SAR (sodium-adsorption ratio) et le ESR (exchangeable sodium ratio), d'après RICHARDS (1952)

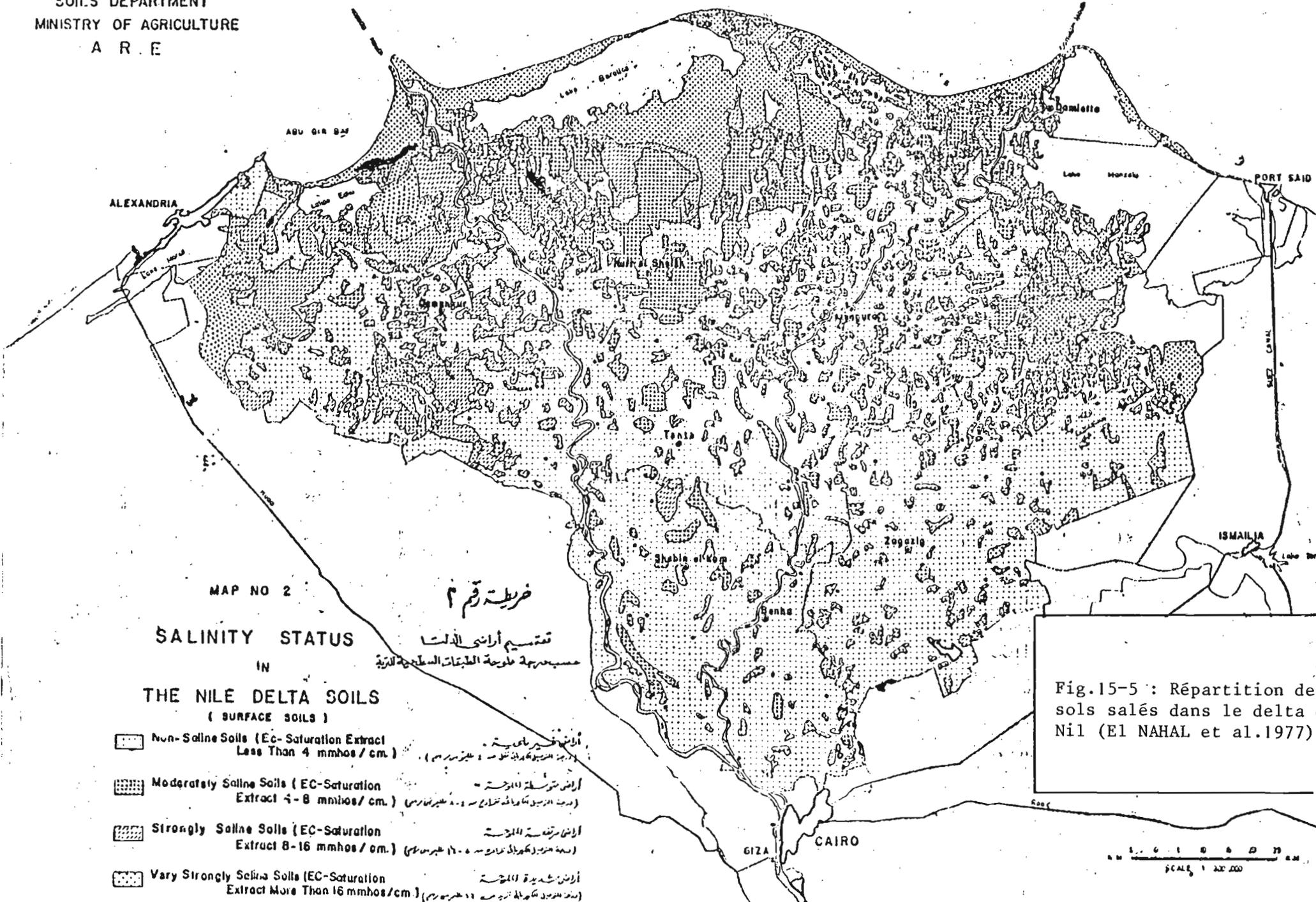
Cette dernière équation donne, aux Indes, de bien meilleurs résultats, ce qui montre l'intérêt qu'il y a à rechercher l'équation la mieux adaptée à une région déterminée.

Aux U.S.A., les sols sont classés de la manière suivante en fonction de la conductivité et de Na%.

1. Sols non salins	CE	<	4mS
non alcalins	Na%	<	15
2. Sols salins	CE	>	4mS
non alcalins	Na%	<	15
3. Sols non salins	CE	<	4mS
alcalins	Na%	>	15
4. Sols salins	CE	>	4mS
alcalins	Na%	>	15

Il est souvent estimé, dans d'autres pays, que cette valeur de CE 4mS est trop faible. S'il y a beaucoup de Ca^{2+} en solution, la répercussion sur les végétaux est moindre. Il est suggéré ici que chaque région établisse la CE au-dessus de laquelle il y a danger pour le développement des plantes cultivées.

A titre d'exemple, la figure 15-5, présente la répartition des sols salés dans le delta du Nil et le tableau 15-K les teneurs en ions de deux sols de la région de Tozeur (Rép. de Tunisie).



MAP NO 2

خريطة رقم ٢

SALINITY STATUS
IN

تقسيم أراضي الدلتا
مبسطة ملوحة الطبقات السطحية للتربة

THE NILE DELTA SOILS
(SURFACE SOILS)

- 
 Non-Saline Soils (EC-Saturation Extract Less Than 4 mmhos / cm.)
 أراضي غير ملوحة (أرض غير ملوحة)
- 
 Moderately Saline Soils (EC-Saturation Extract 4-8 mmhos / cm.)
 أراضي متوسطة الملوحة (أرض متوسطة الملوحة)
- 
 Strongly Saline Soils (EC-Saturation Extract 8-16 mmhos / cm.)
 أراضي شديدة الملوحة (أرض شديدة الملوحة)
- 
 Vary Strongly Saline Soils (EC-Saturation Extract More Than 16 mmhos / cm.)
 أراضي ملوحة متغيرة شديدة (أرض ملوحة متغيرة شديدة)

Fig.15-5 : Répartition des
soils salés dans le delta du
Nil (El NAHAL et al.1977)

SCALE 1:200,000

Parcel Plot		A					B				
Layer		0-20	20-40	40-80	80-120	120-150	0-20	20-40	40-80	80-120	120-150
pH - sat. paste		7,9	7,9	7,9	7,9	7,9	8,0	7,9	7,9	7,9	7,9
CaCO ₃ total %		12	11	11	10	7	8	7	9	9	6
CaSO ₄ - 2H ₂ O %		54	58	56	58	63	53	56	54	57	65
C %		0,78					0,63				
N %		0,06					0,04				
Organic matter %		1,3					1,1				
Ration C/N		13,0					15,7				
EC _e in mmhos/cm 25°C		25,8	26,1	21,7	15,1	12,6	53,8	38,5	21,4	19,4	13,2
SP %		39	37	36	34	33	36	35	33	34	32
Composition of the saturation extract in me/l	Cl ⁻	222,0	237,0	183,0	112,6	89,1	551,2	364,2	172,3	147,7	94,2
	SO ₄ ⁼⁼	98,0	89,2	83,0	71,0	63,9	222,2	136,0	88,0	88,6	66,6
	HCO ₃ ⁻	2,3	2,1	2,1	2,0	1,8	2,4	2,2	2,3	2,2	2,1
	Ca ⁺⁺	43,6	48,2	47,3	41,6	39,7	45,7	48,3	44,0	42,9	40,2
	Mg ⁺⁺	55,2	41,0	31,5	21,1	16,1	158,9	81,9	35,6	35,6	21,8
	K ⁺	9,3	9,4	7,3	5,6	5,0	19,2	14,3	8,6	8,1	5,9
	Na ⁺	221,4	225,5	195,4	113,4	85,7	545,7	363,9	176,5	154,3	97,3

Tableau 15-K : Caractéristiques de sols salés de la région de TOZEUR (Rép. de Tunisie) F.A.O.
La quantité de sels solubles décroît avec la profondeur.

5. LE SODIUM ET LE COMPLEXE ABSORBANT DES SOLS. MODALITES DE FIXATION ET D'ENLEVEMENT. CONSEQUENCES.

On a vu au chapitre 13 que les teneurs en sodium échangeable étaient très variables suivant les sols et leur environnement.

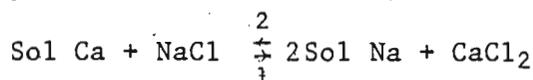
- Dans les sols acides des régions bien arrosées, à bon drainage, la fixation du sodium sur le complexe est faible voire inexistante (la quantité fixée est le plus souvent non dosable).

- Dans les sols des régions semi-arides, ou arides, où le drainage peut être médiocre, la fixation du sodium risque d'être importante (plusieurs mé/100g). Dès que la proportion de sodium sur le complexe dépasse 15% ($\text{Na} \cdot 100/\text{CEC}$) ou que le SAR mesuré sur l'extrait de pâte saturée dépasse 5, il y a danger de sodification. Cette sodification a des répercussions sur le développement des sols cultivés et sur le comportement du sol lui-même.

FIXATION DU SODIUM.

Elle a lieu lorsqu'il y a un excès de sodium ou bien lorsque les autres produits élaborés au cours des réactions (d'équilibre) sont précipités ou évacués.

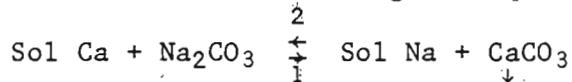
a). *Cas du chlorure de sodium.* Ce sel peut être très abondant dans un sol, sans qu'il y ait sodification :



La solubilité du chlorure de calcium étant du même ordre de grandeur que celle du chlorure de sodium, un équilibre s'établit.

Mais s'il y a, en même temps, un fort excès de chlorure de sodium et évacuation du chlorure de calcium formé, on observe un début de sodification ; ceci peut se produire au cours d'irrigation avec de l'eau saumâtre.

b). Cas du *carbonate* ou *bicarbonate de sodium*. Ces sels sont fournis au cours de l'altération de roches granitiques (par exemple).

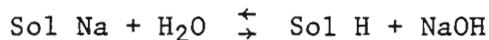


Il y a formation decarbonate de calcium très peu soluble et l'équation fonctionne dans le sens (1). Dans les régions semi-arides la sodification du sol s'accompagne très souvent d'accumulation de calcaire.

ENLEVEMENT DU SODIUM A LA PARTIE SUPERIEURE DES SOLS.

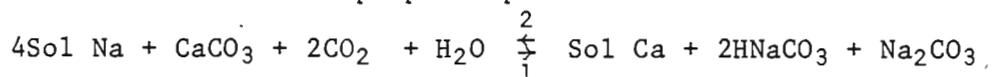
L'observation des profils de sols sodifiés montre que, très souvent, la partie supérieure est privée de sodium, tandis que, en profondeur, les teneurs en sodium échangeable sont élevées. On explique ceci par l'intervention de réactions secondaires telles que :

a). Enlèvement du sodium par l'eau ou une solution d'anhydride carbonique :



Il va de soi que l'hydroxyde de sodium se carbonate très rapidement ; les carbonate et bicarbonate migrent facilement vers les parties moyenne ou inférieure du profil.

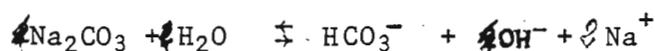
b). Enlèvement du sodium en présence de carbonate de calcium. La réaction suivante a été proposée par BOWER⁽¹⁾ :



(1). BOWER, 1969.

Le calcium doit être mobilisé d'abord sous forme de bicarbonate de calcium qui déplace le sodium du sol.

D'autres réactions de ce type ont été proposées. Elles s'accompagnent de la migration vers la profondeur de carbonate et bicarbonate de sodium. En même temps, le pH du sol devient plus acide en surface et franchement alcalin en profondeur (pH 9-10). Ce pH alcalin est dû à la dissociation des sels de base forte et acide faible.



c). La partie supérieure du sol a perdu du sodium, mais également, du fer et de l'argile par suite du processus de *ferrolyse* qui sera envisagé au chapitre 10.

QUELQUES SOLS SODIQUES.

Ces sols possèdent des caractéristiques physico-chimiques et morphologiques particulières. On les subdivise généralement en différentes catégories.

a). Les *sols salins* ou *solonchaks* sont caractérisés par une accumulation de sels solubles, un pH neutre ou peu alcalin, un SAR bas, et un rapport Na/T inférieur à 15. Il n'y a pas de modification de la structure de ces sols, due au sodium.

b). Les *sols salins a alcali* se distinguent des sols salins par :

- une teneur en sodium élevée (Na/T > 15, SAR > 13), un pH supérieur à 8,5 sur une grande partie du profil.

- une faible différenciation morphologique mais la structure est massive, la cohésion très forte. La pénétration du moindre outil est très difficile. L'argile est dispersée et la circulation de l'eau est ralentie. Le carbonate de sodium doit fortement contribuer à la dispersion des argiles (cf. chapitre 11). NAKAYAMA⁽¹⁾ a effectué des essais

(1). NAKAYAMA, 1966.

en grandeur nature pour tenter de colmater des étangs ou se produisaient des fuites d'eau. Le carbonate de sodium et l'hexamétaphosphate de sodium ont donné de bons résultats tandis que le chlorure et le sulfate de sodium favorisent plutôt la floculation. En saison des pluies, l'humectation est réalisée plus facilement par la remontée des nappes que par la pénétration des eaux de précipitations. Ces dernières ont tendance à éroder la partie supérieure du sol.

L'horizon A est souvent sombre, même noir, en raison de la dissolution des matières humiques.

c). Les *solonetz* se différencient morphologiquement par :

- un horizon A appauvri en argile, souvent de couleur claire, de pH neutre ou acide.
- un horizon B plus argileux, avec une structure en colonnettes à sommets arrondis, le pH est alcalin. Le sodium échangeable est tel que Na/T est supérieur à 15. Il y a généralement plus de sels en B qu'en A.

d). Les *solods* présentent une différenciation morphologique encore plus accusée que pour le solonetz. L'horizon A est gris clair, plus épais, avec des teneurs faibles en argile et souvent quartzeux. Le passage au B sous-jacent est brutal (*planosolique*). Le pH est acide (4 à 5). Des taches ferrugineuses peuvent être observées à la base de A. L'horizon B est analogue à celui du solonetz.

En fait, il existe de multiples termes de passage entre ces trois types de sols et en particulier entre solonetz et solod, et l'on parle, le plus souvent, de *solonetz solodisé*.

Certains sols peuvent présenter une morphologie assez voisine, avec un contraste textural très accusé, mais sans colonnettes et sans sodium échangeable. On parle alors de *planosols*.

6. EXPLICATIONS PROPOSEES POUR LA GENESE DES SOLONETZ.

Tout d'abord, il faut observer qu'ils sont présents le plus souvent dans les régions planes et à faibles précipitations : soit, par exemple, moins de 500 mm répartis sur l'année, soit davantage (7 à 800 mm) mais tombant en une courte saison des pluies, alternant avec une longue saison sèche.

Ces conditions sont réunies au Canada, aux U.S.A. (partie ouest), en Hongrie, dans le sud de l'U.R.S.S. ainsi que dans la zone intertropicale lorsqu'il y a une longue saison sèche. Il faut, dans tous les cas, un approvisionnement en cations alcalins (sous forme de chlorures et sulfates ou bien bicarbonates).

Parmi les tous premiers travaux concernant ces sols, il faut citer ceux de MONDESIR⁽¹⁾, mais les premières explications ont été proposées par GEDROIZ en U.R.S.S., de SIGMOND en Hongrie, KELLEY aux U.S.A.⁽²⁾. Les plus classiques partent des observations faites en U.R.S.S. où solonchak et solonetz sont voisins et où l'on passe graduellement de l'un à l'autre. Ils sont situés dans de vastes plaines où la nappe phréatique varie au cours de l'année. C'est pendant la période sèche que le sodium se fixe sur le complexe. L'argile sodique se disperse, des fentes de retrait apparaissent en saison sèche. Le sommet du profil se désature partiellement, s'acidifie et perd de l'argile ; les minéraux argileux sont en partie détruits, une accumulation relative du quartz se produit. Au-dessous, dans l'horizon B, il y a augmentation des teneurs en argile.

Examinons en détail quelques unes des étapes précédentes :

1. *Accumulation du sodium* sur le complexe. L'argile se disperse, la structure devient massive ; en saison sèche, le sol est dur.

(1). MONDESIR, 1888 ; (2). GEDROITZ, 1918 à 1922 ; DE SIGMOND, 1926, 1927 ; KELLEY, 1951. Consulter également les travaux modernes de : KAURICHEV et al, 1959 ; BOCQUIER, 1964 ; KOVDA, 1964 ; DUCHAUFOUR, 1970 ; SZABOLCS, 1971 ; IVANOVA et BOLSHAKOV, 1972 ; THOMAS, 1977.

Mais il ne faut pas penser que tous les sols présentant de fortes teneurs en sodium soit accompagnés de cette structure et inversement.

2. *Développement de l'horizon A₂*. Celui-ci peut donner lieu à diverses explications. En effet, la formation de l'horizon blanchâtre peut résulter de :

- La *destruction des argiles par les sels*. Cette explication est souvent avancée ; mais c'est dans l'horizon A₂ qu'il y a le moins de sels tandis qu'ils sont beaucoup plus abondants en B. Cependant GEREI⁽¹⁾ a montré qu'au laboratoire, on pouvait dégrader des minéraux argileux en les faisant bouillir avec diverses solutions salines. Mais ceci est loin des conditions naturelles.

- La *destruction des minéraux argileux par des protons*. Cette explication est très générale ; elle peut accompagner l'acidification.

Les H⁺ peuvent être fournis au cours du processus de ferrolyse tel qu'il a été envisagé par BRINKMAN⁽²⁾. Au cours de la réduction du fer ferrique en ferreux, il y a libération d'ions H⁺ qui agressent les minéraux argileux. Pendant la période oxydante suivante, le fer est réoxydé et des taches ou nodules ferrugineux apparaissent à la base de l'horizon A ou au sommet du B⁽³⁾. S'il y a du soufre, l'oxydation des sulfures en sulfates s'accompagne également de la production d'ions H⁺ (cf. chapitre 2).

La formation des colonnettes peut être considérée comme une étape de la destruction de l'argile qui s'effectue préférentiellement par les fentes de retrait et le sommet des colonnettes. L'horizon A₂ est de plus en plus épais après avoir débuté par un liseré blanchâtre.

On a parfois dit qu'il y avait une accumulation de silice amorphe. La méthode utilisée pour l'extraire était le traitement par une solution chaude d'hydroxyde ou de carbonate de sodium. Or, tout réactif de ce genre extrait, à partir des minéraux argileux 2/1, de la

(1). GEREI, 1965 ; (2). BRINKMAN, 1970 ; (3). BOCQUIER, 1964 ; KAURICHEV et al, 1959.

silice en abondance. Actuellement, on sait qu'il s'agit de quartz très fin et non d'opale.

3. *Nature de l'horizon B.* Il est souvent admis que l'horizon B est illuvial (BOCQUIER⁽¹⁾, KAURICHEV et al, DUCHAUFOR). En effet, on peut parfois observer des revêtements argileux à la partie supérieure du B. Cependant pour SZABOLCS⁽²⁾, il s'agit d'un horizon B structural, c'est-à-dire analogue au C, la structure en plus. Il est possible que les premières pluies puissent déplacer de l'argile et la faire pénétrer dans les fentes. Mais, une fois la masse argileuse mouillée, il est difficile d'envisager une migration quelconque. On doit pouvoir considérer le lessivage comme un phénomène accessoire qui se produit après que la différenciation ait commencé par la dégradation des minéraux argileux.

Les carbonate et/ou bicarbonate de sodium, produits en dehors du profil ou au sommet de celui-ci pénètrent, en solution vers la profondeur. Ils peuvent alors se fixer sous forme de carbonate de calcium après avoir réagi avec les ions calcium. Ils provoquent la montée du pH.

(1). BOCQUIER, 1964 ; KAURICHEV et al, 1959 ; DUCHAUFOR, 1970 ;
(2). SZABOLCS, 1971.

7. RECUPERATION DES SOLS SALES ET DES SOLS A ALCALI.

Le traitement par l'eau suffit pour l'enlèvement des sels. Il faut un apport suffisant et un bon drainage pour éviter la sodification du sol ; généralement, deux à trois ans conviennent. Il faut veiller à maintenir la nappe phréatique basse pour empêcher une nouvelle salinisation du sol.

L'opération est-elle toujours rentable ? La question peut se poser lorsque l'eau est peu abondante. Ne vaut-il pas mieux irriguer des parcelles déjà dessalées et les faire produire que de consommer de l'eau, sans profit immédiat.

La salinisation secondaire des sols s'observe même dans des pays à agriculture développée comme les U.S.A. C'est un problème économique grave, et voici ce qu'écrit la revue *Time*⁽¹⁾ sous le titre de "Briny burden" (le fardeau de la saumure) :

"Dans la vallée de San Joaquin entre le Diablo Range et la Sierra Nevada, 3,4 millions d'hectares sont cultivés en tomates, betterave à sucre, ^{vignoble, plantes fourragères} ~~raison, foin, coton~~. Les précipitations sont de 250 mm. Il faut donc irriguer. Or, à l'heure actuelle, 160.000 ha sont salés sous l'influence d'une nappe phréatique située vers 1,5m de profondeur. Il est estimé que la perte annuelle de récolte est actuellement de 32 millions de dollars (soit environ 150 millions de francs). La seule solution est une amélioration du drainage dont le coût est estimé à 850 millions de dollars (soit 3.750 millions de francs)". Il faut donc mieux prendre ses précautions avant.

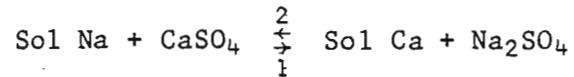
L'enlèvement du sodium échangeable peut se faire de plusieurs façons :

- Le sous-solage peut suffire. On éventre l'horizon B très dur de manière à faciliter le drainage et le déplacement du sodium par l'eau

(1). TIME. Mars 1979, p. 52. A cette époque 1 dollar = 4,7 F.

de pluie chargée de gaz carbonique. Il est nécessaire de répéter l'opération tous les 3-4 ans. Le billonnage est souhaitable.

- L'échange du sodium par du calcium s'effectue en ajoutant du gypse au sol, soit à l'état solide, soit dans l'eau d'irrigation.



Le drainage doit être assuré pour éliminer le sulfate de sodium formé.

On peut ajouter également du soufre sous forme de sulfure de calcium ou d'acide sulfurique.

8. LE POTASSIUM.

Malgré une teneur dans les roches assez proche de celle du sodium (3,1% au lieu de 3,8%), et l'existence de sels très solubles, le potassium joue dans le sol un rôle assez différent. On peut distinguer trois grandes formes, très schématiques :

- une forme minérale, ou de réserve, non disponible pour les plantes. Il s'agit surtout des feldspaths potassiques (orthose et microcline) et des micas, abondants dans toutes les roches plutoniques, volcaniques et métamorphiques acides, mais également dans les pédolites d'origine glaciaire comme les loess.

- une forme non échangeable ou de réserve, lentement disponible pour les végétaux. Il s'agit du potassium illitique et de celui d'autres minéraux argileux 2/1. Cette forme est particulièrement importante, car elle constitue une réserve ou stock de potassium, à la fois sur les continents (avec les illites) et dans les océans (avec les glauconites). Il n'y a pas d'équivalent pour le sodium. C'est sans doute de cette manière que le potassium s'accumule et non à l'état de sels.

- une forme échangeable ou soluble, facilement disponible pour les plantes. Mais elle est rarement importante dans les sols et ne dépasse jamais 2 à 2,5% de la capacité d'échange.

Il est tout à fait exceptionnel d'observer des sels libres de potassium dans les sols, à la manière du chlorure de sodium. Dès qu'il y a abondance de potassium, il doit être bloqué sous la forme argileuse de réserve. A l'heure actuelle, on ne connaît que de très rares endroits où le potassium s'accumule sur les continents (plaine Danakil en Ethiopie, Mer Morte en Israël, par exemple).

9. CONCLUSIONS.

Ce chapitre a été consacré à l'étude de quelques cations Na^+ , K^+ , Mg^{2+} et Ca^{2+} , dans la mesure où ils s'incorporent à des sels dits solubles, c'est-à-dire dont la solubilité s'évalue en dizaines, voire centaines de grammes par litre, à la température ordinaire. Alors que les trois autres cations peuvent, soit précipiter sous forme de sels peu solubles, soit s'incorporer à des minéraux argileux, le sodium seul n'a pas de sel insoluble et ne participe à la structure d'aucun minéral argileux.

Les sels solubles constituent un ensemble où les anions sont représentés par Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- et CO_3^{2-} , les cations par Na^+ , K^+ , Mg^{2+} et Ca^{2+} . Leur accumulation dans les sols est propre aux régions à faibles précipitations et/ou à saison sèche accusée ; la topographie est généralement plane et le drainage médiocre. Une irrigation mal conduite, c'est-à-dire sans drainage approprié, se traduit également par une accumulation de sels. Actuellement, on estime que, sur les 200.000.000 ha de sols irrigués dans le monde, seulement 80.000.000 ha sont drainés correctement. (Information F.A.O.)

De la présence de terrains sédimentaires dans les bassins versants des rivières dont l'eau est utilisée pour l'irrigation, résulte l'accumulation de chlorures ou de sulfates. Mais lorsque les cours d'eau proviennent de régions à roches cristallines, ces anions manquent ; les sels qui s'accumulent alors sont des carbonates (bassins du Tchad, du Niger ou du Nil).

L'accumulation de sels de sodium précède la fixation d'ions sodium sur le complexe absorbant des sols. Cette fixation s'accompagne de changements significatifs de la structure et de l'apparition d'une différenciation morphologique particulière.

L'accumulation des sels sodiques et la fixation de sodium sur le complexe absorbant sont préjudiciables au développement des végétaux. Elles résultent parfois de pratiques agricoles défectueuses. Diverses méthodes permettent de les corriger.

L'existence de minéraux argileux potassiques sur les continents, joue probablement le rôle de régulateur vis-à-vis du potassium fixé toujours en quantité modérée sur le complexe absorbant. Sous forme de sels solubles, les accumulations sont le plus souvent très faibles.

CHAPITRE 16

LES SELS MOYENNEMENT OU PEU SOLUBLES

1. INTRODUCTION.
2. LE SULFATE DE CALCIUM.
 - A. La déshydratation, B. La dissolution,
 - C. L'accumulation du gypse dans les sols,
 - D. Quelques sols à accumulation gypseuse.
3. LE CARBONATE DE CALCIUM.
 - A. Dissolution du carbonate de calcium.
 - B. Circulation du calcium.
 - C. Evolution du carbonate de calcium dans les sols.
 1. Pédogenèse en milieu humide.
 2. Pédogenèse en milieu sec.
 - D. Sols à accumulation de calcaire.
4. LES CARBONATES DE MAGNESIUM.

Magnésite et dolomite.
5. CONCLUSIONS.

1. INTRODUCTION.

Outre les sels très solubles, dont on vient d'examiner dans le chapitre précédent, le comportement et l'influence sur les sols, il existe des sels moyennement ou peu solubles qui peuvent s'y accumuler : ce sont surtout des sels de calcium et de magnésium ; les anions qui leur sont associés sont des sulfates et carbonates. On peut les reconnaître dans les sols comme héritage des roches ou bien comme constituants néoformés.

Deux familles de minéraux se distinguent par leur comportement :

- Les sulfates de calcium qui comprennent trois constituants : le gypse à 2 molécules d'eau, la bassanite ou hémihydrate à 0,5 molécule d'eau, l'anhydrite sans molécule d'eau. Le gypse, le plus important, se caractérise par sa solubilité modérée : 2,6 g/l. à 25°C.

- Les carbonates qui présentent une certaine diversité avec le carbonate de magnésium $MgCO_3$, giobertite ou magnésite, assez peu répandu la dolomite $MgCO_3, CaCO_3$ qui l'est beaucoup plus et les carbonates de calcium $CaCO_3$ avec l'aragonite (orthorhombique) et le calcite (rhomboédrique). Leur solubilité est très faible (environ 15 ppm dans l'eau pure à 25°C).

Quelques caractéristiques de ces sels sont présentées au tableau 16-A. Ce chapitre sera consacré à l'étude de leur comportement dans les sols.

Solubilité										Système cristallin	Densité	K _{ps}
TEMPERATURE C	0	10	20	25	35	55	65	75	100			
Gypse	2,20	2,24	2,58	2,64	2,66	2,67	1,88	2,38	2,44	Monoclin.	2,32	2,5 · 10 ⁻⁵
Anhydrite	1,76	1,93	2,04	2,09	2,41	2,08	2,07	1,88	0,69	Orthorh.	2,98	4,2 · 10 ⁻⁵
Magnésite			60							Rhombo.	3,04	10 ⁻⁷ à 10 ⁻¹⁰
Nesquehonite										Orthorh.	1,83	10 ⁻⁴ à 10 ⁻⁵
Dolomite										Rhombo.	2,87	10 ⁻¹⁷ à 10 ⁻²⁰
Calcite		13,0		14,3		15,0			17,8	Rhombo.	2,71	3 à 5 · 10 ⁻⁹
Aragonite		14,6		15,3		16,2			19,0	Orthorh.	2,93	5 · 10 ⁻⁹
Calcaire amorphe		14,0		14,5		15,1			18,2	-		

Tableau 16-A : Caractéristiques de sulfates et de carbonates de calcium et/ou magnésium.
La solubilité pour le gypse, l'anhydrite et la magnésite est exprimée en g/litre, pour les autres minéraux en mg/litre.

2. LE SULFATE DE CALCIUM.

Le sulfate de calcium est présent dans les sols essentiellement sous forme de gypse $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Il provient surtout des sédiments où il préexiste sous la même forme. On peut envisager également l'hydratation d'anhydrite ou bien les transformations subies par divers minéraux soufrés comme la pyrite ou l'alunite. Il peut provenir également de l'altération de roches volcaniques contenant des minéraux sulfatés comme l'haüyne ou la noséane. Enfin, il peut résulter de l'oxydation de matières organiques⁽¹⁾.

Deux propriétés conditionnent le comportement du sulfate de calcium dans les sols : la déshydratation et la solubilité⁽²⁾.

A. LA DESHYDRATATION.

Elle est illustrée par la courbe de WEISER⁽³⁾, rappelée par JAUZEIN⁽⁴⁾ et VIEILLEFON⁽²⁾ (Fig.16-1).

La déshydratation débute vers 40°, s'accélère vers 60° pour atteindre, vers 70-90°, un palier correspondant à l'*hémi-hydrate* ou *bassanite*. Si l'on continue à chauffer l'échantillon jusque vers 200°, il reste encore 0,01 molécule d'eau. A ce stade, la réhydratation est possible. Il n'y a pas eu de formation d'anhydrite.

Pour obtenir de l'*anhydrite*, il faut chauffer le gypse 20 heures à 300°, ou une heure à 450°. L'anhydrite se forme sous pression et à forte température entre 300 et 3000 mètres de profondeur. Toutefois, HAMMAD et al⁽⁵⁾ signalent, en bordure du delta du Nil, de l'anhydrite qu'ils attribuent à une précipitation à partir d'une solution hyperalcaline, plutôt qu'à une diagenèse à partir du gypse.

(1). CHEVERRY, 1974 ; (2). VIEILLEFON, 1979 ; (3). WEISER, 1936 ;
(4). JAUZEIN, 1974 ; (5). HAMMAD et al, 1977.

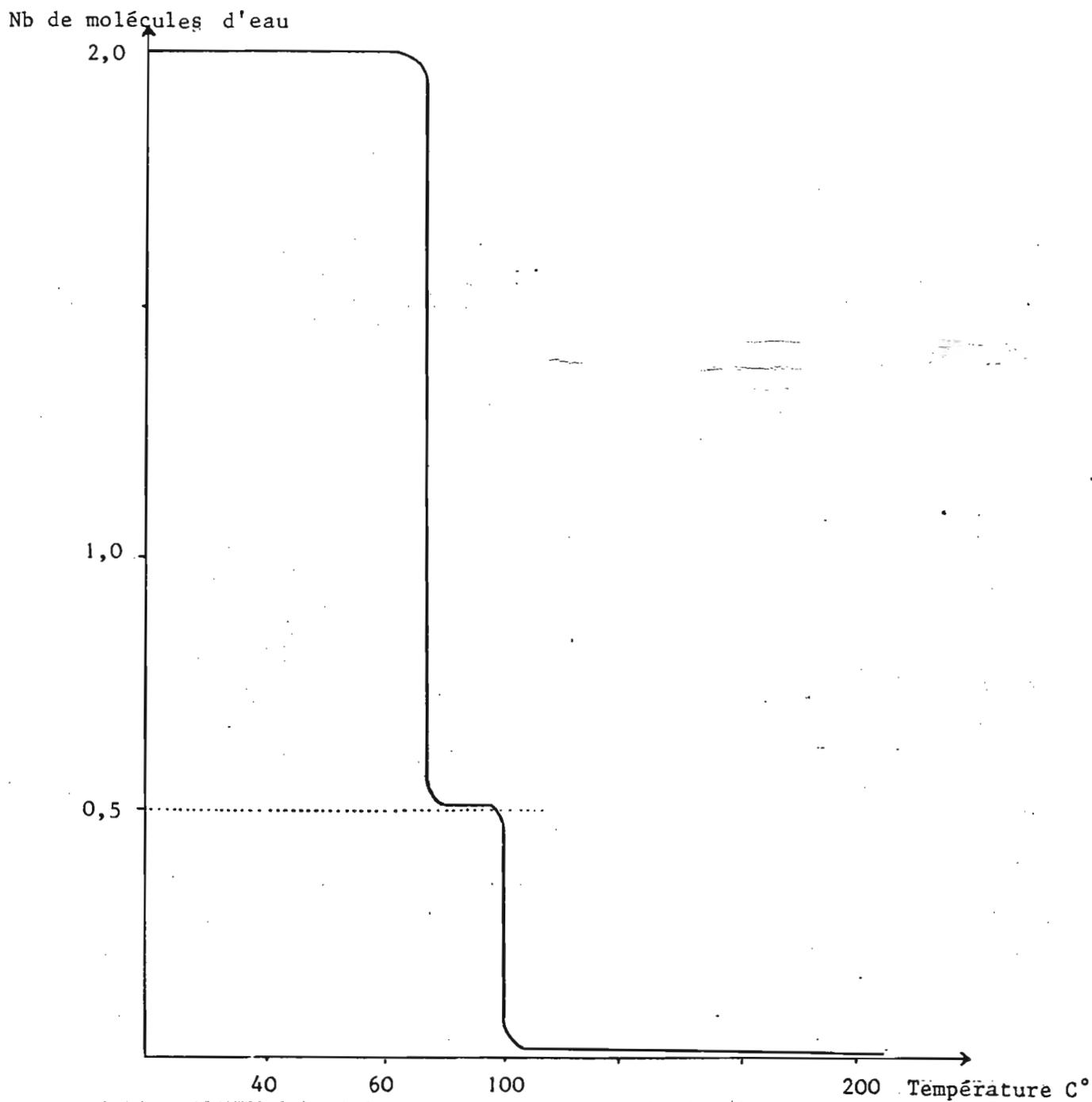
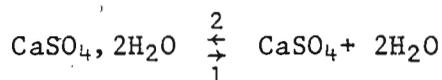


Fig.16-1 : Déshydratation du gypse en fonction de la température.

Dans les sols, la déshydratation du gypse en héli-hydrate est possible. La déshydratation en anhydrite est très rare et hautement improbable. On peut d'ailleurs calculer l'énergie libre de la réaction⁽¹⁾:



$$\Delta G_R^\circ = \Delta G_f^\circ (\text{CaSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}) - \Delta G_f^\circ (\text{CaSO}_4, 2\text{H}_2\text{O})$$

$$[-315,6 + 2(-56,7)] - (-429,2)$$

$$\Delta G_R^\circ = + 0,3 \text{ KCal.}$$

Cette valeur montre que le gypse est la phase stable à 25°C et 1 atm.

B. LA DISSOLUTION.

La solubilité du gypse dans l'eau pure est de l'ordre de 2,6g par litre à 1 atm et 25°C. Elle est influencée par la température et la présence d'autres sels (cf. tableaux 16-B et C).

1. *Influence de la température.* La solubilité passe par un maximum situé vers 35-50°. Mais, dans la gamme des températures qui peuvent intéresser le sol, elle est toujours supérieure à 2,2 g/l.

2. *Présence d'autres sels.* Le gypse est très souvent accompagné d'autres sels. Il est important de distinguer ceux qui ont un ion commun avec le gypse et ceux qui n'en ont pas⁽²⁾.

Parmi les premiers, il est très fréquent qu'au sulfate de calcium soient associés d'autres sels de calcium (carbonate ou bicarbonate). Ils ont pour effet de diminuer la solubilité du gypse. Il en est de même du sulfate de sodium. Les tableaux 16-C montrent les variations de la solubilité du gypse en présence de divers sels ayant des ions communs avec celui-ci.

Lorsque les sels n'ont pas d'ion commun, la solubilité est fortement augmentée. Avec du chlorure de sodium ou du chlorure de magnésium, la solubilité est multipliée par 3 ou 4.

(1). Les énergies libres de formation du gypse, de l'anhydrite et de l'eau, sont celles de GARRELS et CHRIST, 1967 ; (2). Cf. le chapitre 10 sur la solubilité. On se reportera également utilement à l'article de POUGET, 1968.

Température C	CaSO ₄	CaSO ₄ ·2H ₂ O
0	1,76	2,22
10	1,93	2,44
18	2,02	2,55
25	2,09	2,64
30	2,10	2,65
35	2,11	2,66
40	2,11	2,67
45	2,10	-
50	2,10	-
55	2,08	2,63
65	2,07	-
70	1,98	-
75	1,88	2,38
100	1,69	2,14

Tableau 16-B : Solubilité de l'anhydrite et du gypse en g/l.

Présence de Na ₂ SO ₄	Solubilité du gypse	Présence de NaCl	Solubilité du gypse	Présence de MgCl ₂	Solubilité du gypse
0	2,10	0	2,10	0	2,08
2,39	1,65	5,85	3,15	8,5	4,26
9,54	1,45	14,6	4,0	19,18	5,69
14,13	1,39	58,5	6,0	46,64	7,59
24,37	1,47	102,3	7,15	121,38	8,62
46,15	1,65	117,0	7,30	206,98	6,57
115,08	2,10	146,0	7,13	337,0	2,77
146,61	2,23	205,0	6,30	441,1	1,39
257,10	2,65				

	Présence de NaCl	Présence de Ca(HCO ₃) ₂	Solubilité du gypse
	0	0,060	1,93
	3,63	0,072	2,72
	11,49	0,089	3,44
	39,62	0,101	5,15
	79,52	0,060	6,42
	121,90	0,056	5,29
	193,80	0,048	4,78
	267,60	0,040	4,46

Tableau 16-C : Solubilité du gypse en présence de sels divers en g/litre.
à 25°C et 1 atm.

Les conséquences de ce comportement ont été tirées par POUGET pour les sols de la Tunisie méridionale où abonde le gypse. Elles peuvent être étendues à d'autres territoires gypseux :

a). Le sulfate de sodium, de magnésium, le bicarbonate de calcium, *abaissent*, par effet d'ion commun, la solubilité du gypse.

b). Le chlorure de sodium, très fréquemment associé au gypse, le chlorure de magnésium, *augmentent* la solubilité du gypse.

c). En période sèche, les solutions se concentrent près de la surface. De plus, le système racinaire est responsable d'une teneur en gaz carbonique plus élevée, ce qui provoque un excès de bicarbonate de calcium. Le gypse a tendance à précipiter (effet ion commun). Cet effet peut toutefois être contrebalancé par l'augmentation des teneurs en chlorure de sodium (effet sel).

d). Pendant la période pluvieuse, de l'eau douce peu chargée en sels vient au contact du sol. Il y a dilution du chlorure de sodium déjà existant ce qui favorise la précipitation du gypse qui se trouve alors à l'état de sursaturation par rapport à la solution saline diluée.

C. L'ACCUMULATION DU GYPSE DANS LES SOLS.

Pour que le gypse précipite dans les sols, trois conditions essentielles doivent être remplies : l'existence d'une source d'ions SO_4^{2-} et Ca^{2+} , un climat permettant la précipitation et une topographie plane.

La *présence*, en abondance, des ions *sulfate* et *calcium* est réalisée lorsque des sédiments contenant du gypse existent dans, ou près de la zone considérée. Seules des assises gypseuses importantes sont susceptibles d'apporter les quantités notables que l'on voit s'accumuler dans les sols (Tunisie, Ethiopie, Syrie, Irak).

Un *climat semi-aride* est également nécessaire : une pluviométrie réduite (autour de 300 mm/an) tombant pendant quelques mois, avec une longue période sèche. Il peut y avoir dissolution de gypse, mais la

quantité d'eau tombée est trop faible, et l'évaporation trop forte pour que les solutions du sol et les nappes phréatiques puissent évacuer le sel dissous. Dans les régions où les précipitations sont plus élevées et sans saison sèche (dans la région parisienne, par exemple, où les précipitations sont de l'ordre de 7 à 800 mm, sans période sèche), il n'y a pas de possibilité d'accumulation de gypse.

Une *topographie plane* permet l'étalement des eaux des rivières temporaires et leur évaporation.

Ces conditions sont réunies sur de grandes étendues dans quelques régions : la partie méridionale de la Tunisie, la partie orientale de l'Ethiopie (Ogaden), en Syrie et en Irak où les sédiments gypseux abondent, où le climat est semi-aride et où les étendues planes sont très vastes.

Les *formes d'accumulation* du gypse peuvent prendre une grande diversité. L'*accumulation diffuse* est réalisée par la précipitation de fins cristaux de gypse que l'on peut voir à la loupe et même parfois à l'oeil nu. L'abondance de ces cristaux dans un sol initialement rouge, lui donne une teinte rosâtre. En surface, ils brillent de manière frappante.

La *rose des sables* est une accumulation pittoresque, mais très restreinte du gypse.

Les *encroûtements gypseux* sont assez fréquents et représentent des formes courantes d'accumulation du gypse de quelques décimètres à plus d'un mètre d'épaisseur. Ils se produisent en surface ou près de celle-ci. Ils sont très durs et doivent être brisés à l'aide d'un outil (barre à mine ou marteau).

D. QUELQUES SOLS A ACCUMULATION GYPSEUSE.

La présence de gypse dans les sols est donc conditionnée par une source d'ions sulfate et calcium, un climat semi-aride, une topographie plane. Le gypse s'accumule dans les sols sous forme de cristaux isolés ou de croûte souvent très dure.

Dans la classification C.P.C.S.⁽¹⁾, il n'a pas été envisagé d'unité supérieure ; les fortes accumulations gypseuses sont traduites par une sous-classe de sols gypseux dans la *classe des sols calcimagnésiques*. Le gypse des sols peut également apparaître à d'autres niveaux : sous-groupes dans la *classe des sols isohumiques*, groupes dans la *classe des sols hydromorphes*. Mais, il est certain que du gypse peut apparaître dans d'autres unités (*sols peu évolués*, ou *vertisols*), comme caractère accessoire.

Dans la légende de la carte des sols du monde de la F.A.O.-U.N.E.S.C.O.⁽²⁾, il est distingué un *horizon gypsique*, caractérisé par la nature secondaire du gypse, l'épaisseur de l'horizon, et sa teneur. La présence de cet horizon gypsique se traduit par diverses unités comme *yermosols gypsiques*, *xérosols gypsiques*.

Dans la Soil Taxonomy⁽³⁾, il est également créé un *horizon gypsique* défini par ses caractéristiques d'épaisseur et de teneur en gypse. Lorsque cet horizon est dur il s'agit d'un *horizon pétrogypsique*. Les sols à *horizons gypsiques* appartiennent à l'ordre des *aridisols*.

(1). C.P.C.S., 1967 ; (2). F.A.O./U.N.E.S.C.O., 1974 ; (3). U.S.D.A., 1975.

3. LE CARBONATE DE CALCIUM.

Le carbonate de calcium est présent dans les roches et dans les sols sous deux formes : *calcite* et *aragonite*, dont les caractéristiques sont rappelées au tableau 16-A. L'aragonite constitue la coquille de certains animaux ; elle est présente dans les coraux. La plupart du temps, on est en présence de calcite. Cependant, l'ion Mg^{2+} gêne la formation de calcite (et favorise l'aragonite).

L'ion calcium a pour origine :

1. L'altération des roches éruptives, volcaniques, métamorphiques fournit du calcium à partir des plagioclases, de certains amphiboles, pyroxènes, épidotes, grenats, mélilites. L'anion est le bicarbonate. Des quantités considérables de calcium sont apportées à la mer par les rivières et les fleuves.

2. La dissolution des roches sédimentaires comme les calcaires et les dolomies envoie également aux océans des quantités importantes de calcium.

Seule, une petite partie du calcium pourra être retenue dans les sols et ceci provisoirement, à l'état échangeable ou de carbonate. Il n'existe pas de structure d'accueil dans les minéraux argileux pouvant retenir cet ion.

A. DISSOLUTION DU CARBONATE DE CALCIUM.

C'est un des problèmes importants de la pédologie, en même temps un des plus complexes.

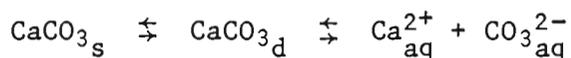
A₁. Solubilité dans l'eau pure.

Influence du système cristallin et de l'habitus. Le système cristallin n'intervient presque pas, puisqu'il n'y a qu'une différence

minime entre la solubilité de la calcite et de l'aragonite et celle du calcaire amorphe. Toutefois, les calcaires bien cristallisés sont plus difficilement solubles que les calcaires plus ou moins dilués par des impuretés, qui rendent le carbonate plus accessible à l'eau.

L'influence de la température n'est pas très importante ; l'augmentation de la température ne se traduit pas par une augmentation significative de la solubilité (tableau 16-A).

L'équation la plus simple est la suivante :



On peut lui appliquer la loi d'action de masse :

$$K = \frac{[\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{CaCO}_3]}$$

En considérant que $[\text{CaCO}_3] = 1$

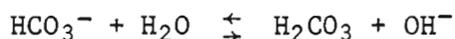
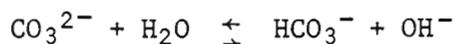
$$(1) K_{ps} = [\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}] = 10^{-8,3}$$

$$\text{comme } [\text{Ca}^{2+}] = [\text{CO}_3^{2-}]$$

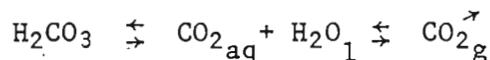
$$[\text{Ca}^{2+}]^2 = 10^{-8,3}$$

$$[\text{Ca}^{2+}] = 10^{-4,15} \text{ mole l}^{-1}$$

Mais diverses équations secondaires interviennent, dont les suivantes :



Par conséquent, le milieu devient alcalin avec accumulation d'ions OH^- , tandis que l'acide carbonique se décompose :



La résolution simultanée de toutes ces équations est un problème qui nous entraînerait loin (de ce cours) ; elle a été réalisée par GARRELS et CHRIST (1967) et les résultats suivants ont été obtenus :

(1) Cette valeur est la plus forte des K_{ps} rassemblés par MUXART et BIAOT (1972) de $2,9 \cdot 10^{-8}$ à $5,0 \cdot 10^{-8}$ correspondant respectivement à 5,4 et 7,1 ppm de CaCO_3 , chiffres nettement inférieurs aux 14 ppm mesurés et portés au tableau 16A. La valeur calculée (p 10-11) de $[\text{Ca}^{2+}] = 10^{-3,4}$ mole l^{-1} correspond à 12,5 ppm de CO_3Ca ce qui se rapproche très nettement de la valeur du tableau 16A.

$$[\text{Ca}^{2+}] = 10^{-3,9}, [\text{CO}_3^{2-}] = 10^{-4,4}, [\text{HCO}_3^-] = 10^{-4,05}$$

$$\text{et } [\text{H}^+] = 10^{-9,95} \text{ en mole l}^{-1}$$

Ceci veut dire que lorsque l'on met en contact du calcaire et de l'eau pure à l'équilibre, les concentrations des ions sont celles indiquées ci-dessus et le pH de la solution approche de 10.

Mais cette situation est assez théorique car, dans la nature, il n'y a jamais d'eau absolument pure ; elle contient toujours une certaine quantité de gaz carbonique en solution. De plus, les espèces en solution varient en fonction du pH (Fig.16-2) :

. à pH > 8,2, la solution est un mélange de CO_3^{2-} et HCO_3^- avec $[\text{CO}_2] < 1\%$.

. à pH < 8,2 la solution renferme HCO_3^- et CO_3^{2-} (H_2CO_3 et CO_2°) avec $\text{CO}_3^{2-} < 1-2\%$.

A₂. Solubilité dans l'eau carbonique.

Equation fondamentale :



Elle gouverne la solubilité du calcaire dans l'eau dont la teneur en gaz carbonique dépend de la pression partielle en CO_2 de l'atmosphère.

Le contenu du gaz carbonique de l'eau en fonction de la température et de la pression partielle de l'atmosphère est connu depuis SCHLOESING⁽¹⁾ (Se référer au tableau 16-D). Celui-ci montre qu'à une température donnée, la solubilité augmente avec la pression partielle ; qu'à une pression partielle déterminée, la solubilité décroît avec la température. Ceci est conforme à la loi de Henry (chapitre 10).

On peut voir, dans cette table, la différence considérable qui existe entre les possibilités de dissolution du gaz carbonique à la pression partielle de l'atmosphère et à celle de l'atmosphère du sol ($3,10^{-4}$ et 10^{-2}).

(1). SCHLOESING, 1872. Cette table figure également dans BÖGLI, 1960 ; JAKUCS, 1977.

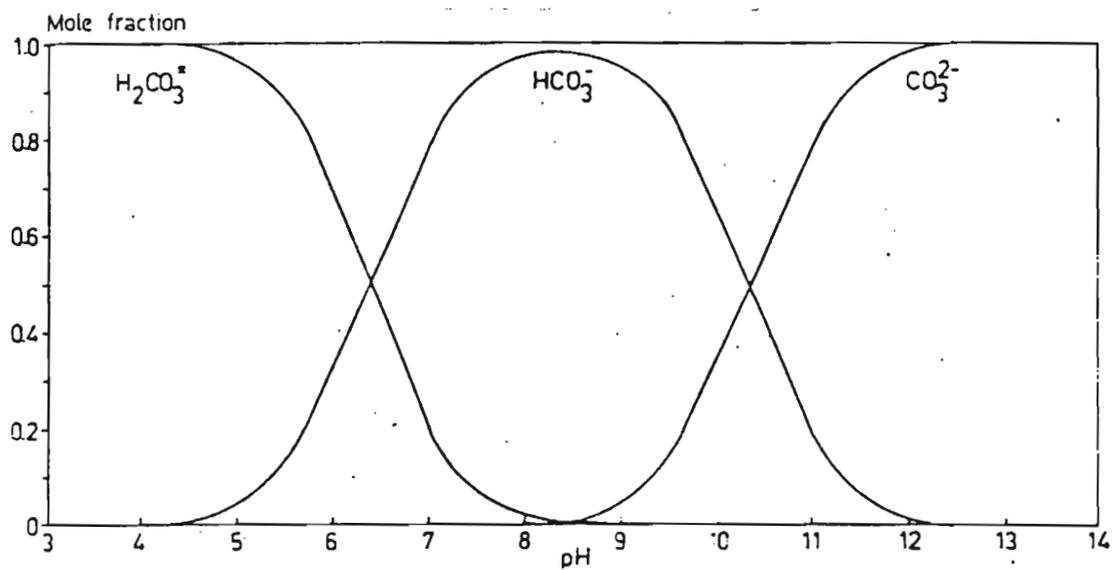


Fig.16-2 : Les espèces en solution en fonction du pH - BOLT et BRUGGENWERT. 1976

Temp. C P.P. atm.	0	10	17	25	30
0,0001	0,34	0,23	0,19	<u>0,15</u>	0,13
<u>0,0003</u>	<u>1,01</u>	<u>0,70</u>	<u>0,56</u>	<u>0,45</u>	<u>0,39</u>
0,001	3,26	2,34	1,88	<u>1,49</u>	1,31
0,01	33,6	23,5	18,8	<u>14,9</u>	13,1
0,1	336	235	188	<u>149</u>	131

Tableau 16-D : Solubilité du gaz carbonique dans l'eau exprimée en mg/litre, en fonction de la température et de la pression partielle. La valeur 0,0003 est celle observée habituellement dans l'air qui nous environne.

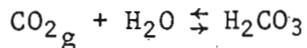
Temp. = Température ; P.P. = Pression Partielle

NaCl mg/1	CaCO ₃ en mg/1 à l'équilibre
467	60,5
1168	65
2044	70
3504	74,5

Tableau 16-E : Augmentation de la solubilité de CaCO₃ en présence de NaCl à 28°C et P(CO₂) 3,5 x 10⁻⁴ atm. d'après AKIN (1965).

Des mesures de la teneur en gaz carbonique de l'eau de pluie effectuées à Cuba par LEHMANN⁽¹⁾, ne se sont pas montrées conformes à la table de SCHLOESING avec 2,5 mg/l de CO₂ à 22° ; ce qui correspond à une pression partielle de 0,0016. Pour JAKUCS, ceci serait dû au fait que les gouttes d'eau de pluie se forment à haute altitude, à plus faible température, et contiennent davantage de CO₂ qu'elles conservent jusqu'au niveau du sol.

La dissolution du gaz carbonique dans l'eau s'écrit :

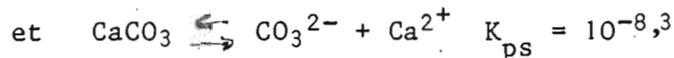
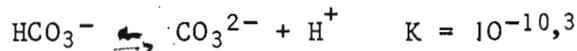
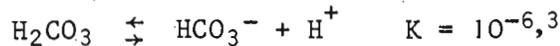


pour laquelle la constante d'équilibre est : $K = 10^{-1,5}$

En tenant compte que la pression partielle de CO₂ dans l'atmosphère $10^{-3,5}$

$$[\text{H}_2\text{CO}_3] = 10^{-1,5} \cdot 10^{-3,5} = 10^{-5} \text{ mole/l}^{-1}$$

Par ailleurs, on rappelle que :



En combinant ces équations⁽²⁾, on arrive aux résultats suivants :

$$[\text{Ca}^{2+}] = 10^{-3,4}, \quad [\text{CO}_3^{2-}] = 10^{-4,9}, \quad [\text{HCO}_3^-] = 10^{-3,7}$$

$$[\text{OH}^-] = 10^{-5,6} \quad (2) \quad \text{et} \quad [\text{H}_2\text{CO}_3] = 10^{-5}$$

Le pH d'un système contenant de la calcite en équilibre avec l'eau et l'atmosphère est 8,4 (au lieu de 9,95 dans l'eau pure). La solubilité de Ca²⁺ est passée de 10^{-3,9} à 10^{-3,4}, valeur qui est nettement plus élevée qu'en l'absence de gaz carbonique *(ce qui correspond à 40 ppm de CaCO₃)*

(1). LEHMANN, 1956 ; (2). On peut trouver le développement de tous ces calculs dans GARRELS et CHRIST, 1967, et BOLT et BRUGGENWERT, 1976.

Dans les réseaux hydrographiques souterrains des karsts, où la pression partielle du gaz carbonique est légèrement supérieure à celle de l'atmosphère, le pH de l'eau est généralement inférieur à 8,0.

RESULTATS de quelques mesures directes de la solubilité de CaCO_3 .

a). Variation de la température à $3,2 \cdot 10^{-4}$ atm CO_2 :

<u>Température</u>	<u>Solubilité en ppm</u>
0	81
10	70
15	65
25	56

b). Variation de la pression partielle en CO_2 à 25°C :

<u>Pression partielle en atm.</u>	<u>Solubilité en ppm</u>
10^{-3}	78
10^{-2}	170
10^{-1}	390

Ceci s'exprime par la figure 16-3.

A₃. Solubilité en présence de sels étrangers.

Les sels sans ions communs avec CaCO_3 augmentent sa solubilité : c'est le cas du chlorure de sodium ou du chlorure de magnésium. Le tableau 16-E présente la solubilité du carbonate de calcium en présence de chlorure de sodium.

Inversement, le bicarbonate de sodium ou carbonate de magnésium diminue la solubilité de la calcite.

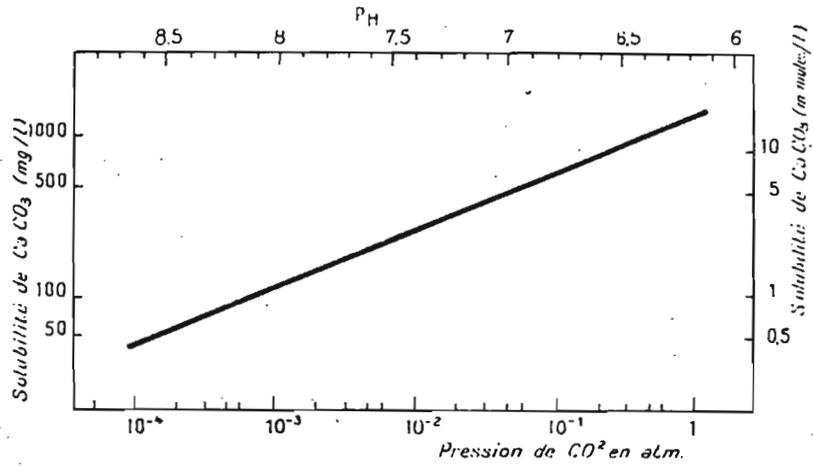


Fig.16-3 : Solubilité du carbonate de calcium en fonction de la pression partielle en CO₂ ou du pH correspondant - YAALON (in DUTIL, 1971).

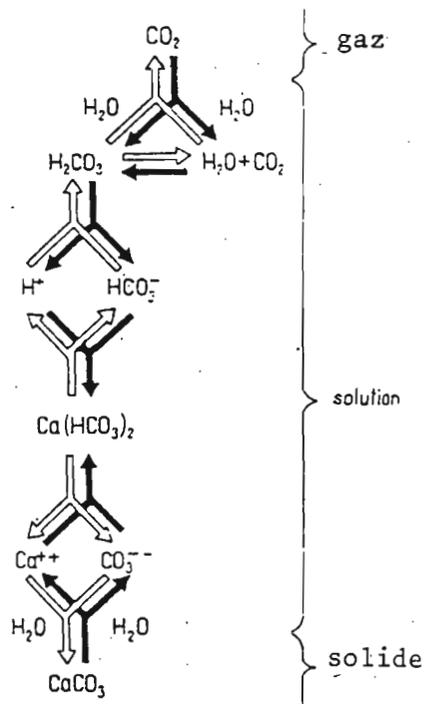


Fig.16-4 : Principales étapes et composants de la dissolution karstique du carbonate de calcium - JAKUCS (1977).

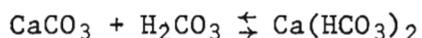
A₄. Dissolution karstique du carbonate de calcium.

Cette dissolution concerne une eau de pluie, contenant peu ou très peu de sels et chargée du gaz carbonique correspondant à la pression partielle et la température du lieu.

Une fraction très faible du CO₂ se transforme en acide carbonique (0,7% suivant HOLLUTA⁽¹⁾ ou PIA⁽²⁾)



Dès que l'eau contenant de l'acide carbonique vient au contact du calcaire celui-ci est dissous suivant la réaction :



L'acide carbonique ainsi fixé par le calcaire est remplacé, au fur et à mesure, par le gaz carbonique dissous.

Les principales relations et équilibres gouvernant la dissolution et la précipitation du carbonate sont résumées par la figure 16-4.

Les flèches noires concernent la dissolution du carbonate, les flèches blanches concernent la précipitation du carbonate. A un moment quelconque, l'équilibre peut se déplacer dans un sens ou dans un autre.

Les conclusions que l'on pourrait tirer de ces résultats devraient être que la meilleure dissolution karstique du carbonate de calcium se produit dans les pays froids, puisque à pression partielle identique, la diminution de la température se traduit par une augmentation de la solubilité. CORBEL⁽³⁾ indique que les eaux des pays froids sont également plus agressives (par dissolution d'acides organiques), et permettent une meilleure évacuation du carbonate dissous. PIAS⁽⁴⁾ constate également qu'en haute altitude, en Afghanistan, le calcaire

(1). HOLLUTA, 1927 ; (2). PIA, 1953 ; cités par JAKUCS, 1977 ;
 (3). CORBEL, 1960 ; (4). PIAS, 1972.

l'est aussi facilement et que, à plus faible altitude, après réchauffement, le carbonate précipite en abondance.

Mais, dans diverses régions de la zone intertropicale, on constate que le calcaire se dissout fort bien (Mexique : Chiapas, Yucatan ; Amérique centrale ; Cuba ; Venezuela etc.). Ceci peut être dû à diverses raisons : a). Les vitesses de réaction sont plus rapides dans l'eau chaude que l'eau froide, avec un rapport de 400 à 1 d'après BÖGLI⁽¹⁾. La mise en solution du carbonate s'accélère sous les tropiques. b). En fait, la dissolution du calcaire se produit par l'intermédiaire d'un sol où la pression partielle de CO₂ est beaucoup plus élevée que dans l'atmosphère et où l'activité biologique est beaucoup plus intense que dans les zones froides. Les fortes températures favorisent une production de gaz carbonique plus abondante et plus rapide. PITTY⁽²⁾ a parlé de "spring-burst", (l'éclatement du printemps), le démarrage brutal de la végétation ; LAMOUREUX⁽³⁾ a noté également qu'au Liban, la dissolution du calcaire suivait le rythme des saisons.

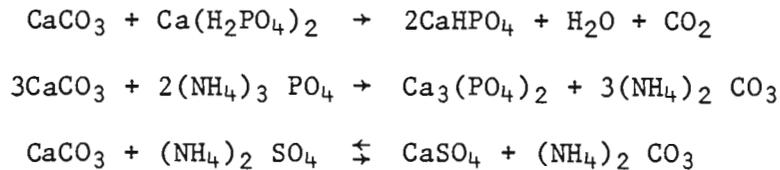
A₅. *Dissolution non karstique du carbonate de calcium.*

On entend par cette expression, toute forme de dissolution qui ne fait pas intervenir l'eau et le gaz carbonique mais d'autres réactifs de nature très variée.

Dissolution par un acide.

Les acides organiques sont le résultat des transformations subies par la matière organique du sol. Les acides minéraux sont surtout l'acide sulfurique et l'acide nitrique : le premier provient de l'oxydation de composés soufrés de la matière organique, ou de sulfures (problèmes des mangroves) ; le second résulte de l'oxydation de l'ammoniac. Bien entendu, tous deux peuvent être introduits dans le sol de l'extérieur, par l'addition d'engrais comme le phosphate ou le sulfate d'ammonium :

(1). BÖGLI, 1956 ; (2). PITTY, 1971 ; (3). LAMOUREUX, 1970.



B. CIRCULATION DU CALCIUM.

1. Altération des roches.

Le cation *calcium* provient de l'altération des minéraux primaires contenant cet élément. Parmi ceux-ci, les plus abondants sont les plagioclases calco-sodiques que l'on trouve dans les roches plutoniques (granites) ou métamorphiques, ainsi que dans les roches volcaniques de surface (andésites, basaltes). Mais, il en existe également dans certains amphiboles, pyroxènes, épidotes, grenats et dans des minéraux moins fréquents comme la mélilite, le sphène etc. (cf. chapitre 2). L'altération, par une lyse de nature variée de tous ces minéraux, livre des cations calcium, stables, (pas de précipitation d'hydroxyde) ; ils vont se combiner immédiatement à des anions bicarbonate et vont commencer leurs déplacements sous cette forme.

Les roches sédimentaires, calcaires de toute nature, marnes, vont être soumises à la dissolution par l'eau, avec l'appui surtout de gaz carbonique provenant de l'atmosphère ou bien de la minéralisation de la matière organique.

Cette dissolution, lente, irrégulière du calcaire entraîne les eaux vers la profondeur, grâce à des fentes et diaclases. Le drainage de surface est modéré à faible ; il est au contraire important en profondeur où se développe un réseau hydrographique souterrain. Le

type de paysage correspondant est dénommé *karst*, d'après un terme slovène *kras* (en italien et espagnol *carso*, en allemand et anglais *karst*).

Il se développe des formes en creux et en relief désignés par un vocabulaire très riche.

Les formes en creux :

Aven : Abime ou entonnoir circulaire, profond parfois de plusieurs dizaines de mètres s'ouvrant brusquement dans une surface calcaire.

Doline : Dépression de forme ovale de quelques dizaines de mètres, profonde de quelques mètres, avec des parois à pente douce tapissées de sol ; souvent au fond, une cavité permet l'évacuation des eaux vers la profondeur ; en cas de colmatage du fond, la cavité peut se remplir d'eau.

Owala : Dépression plus grande résultant de la réunion de plusieurs dolines.

Poljé : Plaine fermée, de plusieurs dizaines de kilomètres carrés, où les eaux de pluies disparaissent ; les versants et le fond sont calcaires.

Ponor : Ouverture par laquelle les eaux de surface disparaissent.

Les formes en relief :

Les roches affleurant en surface sont généralement marquées de rainures ou cannelures de taille centimétrique, décimétrique ou métrique. En français "*lapiez*", allemand "*karren*", espagnol "*dientes de perro*".

Des formes en relief plus importantes portent des noms comme *piton*, *tourelle*, *mogote*, *tsingy*⁽¹⁾. Il s'agit de masses calcaires dominant une plaine, à sommet arrondi ou aigü, à pente forte.

(1). Mot d'origine malgache.

On a souvent opposé les pays tempérés et froids où dominent les formes en creux, aux pays tropicaux où dominent les formes en relief. Cette division apparaît assez arbitraire car on connaît également des formes en relief dans les pays froids et tempérés ; tandis que dolines et poljés sont abondants dans les pays tropicaux.

L'anion bicarbonate est fourni naturellement par le gaz carbonique de l'atmosphère, par les végétaux, par le sol et par les fumerolles volcaniques.

Tous ces bicarbonates se réunissent pour assurer le transport en solution du calcium. Deux voies s'ouvrent à eux : a) rejoindre les nappes, les eaux des rivières, des lacs et l'océan, b) s'attarder sur les continents, dans les sols sur le complexe absorbant, ou bien précipiter dans celui-ci sous forme figurée et y demeurer. Le deuxième circuit fera l'objet d'une étude particulière. Examinons le circuit par les eaux.

2. *Transport du calcium des roches à l'océan.*

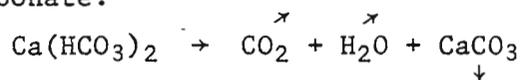
Il implique qu'il y ait suffisamment d'eau et de gaz carbonique pour maintenir le bicarbonate en solution.

Cette solution va rejoindre les nappes phréatiques, puis les rivières et de là les océans. La teneur en calcium des roches de surface est d'environ 3,6%. Les eaux des rivières et des lacs d'eau douce renferment 20,4% de leurs sels sous forme de calcium. A l'arrivée dans l'océan, la teneur en sels de calcium n'est plus que 1,15%. La teneur en calcium d'un litre d'eau de mer est de 0,04%.

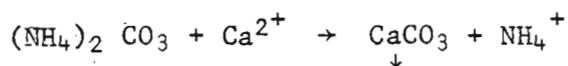
Au contraire des autres cations, comme Na^+ et K^+ , qui restent totalement ou partiellement en solution, le calcium va précipiter presque intégralement dans l'eau de mer (et également dans les lacs).

Ceci peut se produire de différentes manières :

1. Une élévation de température provoque l'évaporation de l'eau, et le départ de CO_2 . La réaction à lieu de la ~~droite~~^{gauche} vers la ~~gauche~~^{droite} avec précipitation du carbonate.



2. Les eaux océaniques sont riches en organismes vivants qui se décomposent, à leur mort, en carbonate d'ammonium.



L'ion calcium apporté par les eaux continentales réagit avec l'ion carbonique et le calcaire précipite.

3. Il peut y avoir fixation directe du calcium par les êtres vivants tels que coraux, algues, mollusques divers. Les coraux se développent dans les eaux chaudes, limpides, au large des continents où l'altération peut fournir beaucoup de calcium.

Le calcium est fixé au fond des mers ; il va s'accumuler sous forme de calcaire ou de dolomie (après réaction avec le magnésium). Les sédiments ainsi formés peuvent être ultérieurement réincorporés au domaine continental (avec ou sans métamorphisme) et le calcium être redistribué à la surface des continents.

L'accumulation du calcaire à la surface des continents, dans les sols, fera l'objet d'un examen particulier au paragraphe suivant. La fixation des carbonates s'effectue dans des conditions autres que celles des sels solubles. Une fois fixés, les carbonates ne peuvent faire retour aux solutions circulantes qu'avec difficulté.

C. EVOLUTION DU CARBONATE DE CALCIUM DANS LES SOLS.

Le comportement du calcaire dans les sols est différent suivant qu'il s'agit d'une région humide ou d'une région sèche. Dans le premier cas la mobilité est grande ; il n'en est rien dans le deuxième.

1. *Pédogenèse en milieu humide:*

Par milieu humide, l'on entend des précipitations supérieures à 600 ou 800 mm bien réparties sur toute l'année. S'il y a une saison sèche marquée, les précipitations devront dépasser 1000 mm (environ). Dans ces deux cas, l'altération des minéraux primaires calciques ou bien la dissolution des carbonates de calcium est possible sans que les bicarbonates formés soient immobilisés dans les sols.

La *dissolution* des calcaires entraîne la formation de *topographies karstiques*. L'enlèvement des carbonates entraîne l'accumulation des résidus qui comprennent divers types de minéraux : difficilement altérables comme le quartz, les silicates de métamorphisme, la tourmaline, le rutile, ainsi que les micas, les minéraux argileux 2/1 et 1/1, les oxydes et hydroxydes de fer, d'alumine, de titane etc. Le sol, sur ces calcaires, se forme à partir de ces résidus de dissolution.

On appelle *karst couvert*, des paysages dans lesquels les lapiez sont enfouis sous un matériau meuble, généralement un sol (mais cela peut être parfois un sédiment, une couverture colluviale quelconque). Les résidus de dissolution sont laissés sur place ou entraînés vers le fond.

Le *karst nu* désigne, au contraire, un paysage où les formes dures du calcaires sont apparentes. Un karst nu peut dériver d'un calcaire très pur ne laissant pas de résidu. Il peut également résulter de l'érosion du sol ou du sédiment meuble. On parlera alors de l'*exhumation* du karst.

Le stade initial de la pédogenèse est à peu de chose près le même dans toutes les régions humides du monde. La dissolution enlève peu à peu du calcaire, le résidu s'accumule, ainsi que des quantités variées de matière organique. On voit d'abord se former une *rendzine*⁽¹⁾ (à profil A/C ou A/R), puis un *sol brun calcaire*⁽¹⁾ (à profil A(B)C), où le (B) contient encore du carbonate de calcium ; la décarbonatation complète du solum entraîne la formation d'un *sol brun calcique*⁽¹⁾. Une séquence de ce type peut être observée sous diverses latitudes (faible, moyenne ou haute) sur roche calcaire. A partir du stade sol brun calcique, des évolutions différentes peuvent intervenir. Elles peuvent être influencées directement par la nature du minéral argileux légué au sol par la roche (l'abondance de montmorillonite donne très souvent des vertisols sous les tropiques) et par le temps disponible pour l'évolution. Très souvent, les minéraux argileux 2/1 s'altèrent plus ou moins complètement, tandis qu'ils sont remplacés par des minéraux 1/1. On voit également apparaître des sesquioxides de fer et d'alumine et alors les sols appartiennent aux sols fersiallitiques ou ferrallitiques.

Dans les pays tempérés où le climat est modérément agressif et agit depuis peu de temps, les modifications subies par les produits hérités sont nettes mais modestes.

Quelques pédogenèses particulières sur roche calcaire.

La pédogenèse *fersiallitique* se produit surtout dans la zone méditerranéenne. Au nord comme au sud, les roches calcaires abondent et s'étendent à travers le Moyen Orient jusqu'en Afghanistan. Elles sont connues également en Californie, au Mexique, au Chili.

Ces sols sont bruns ou rouges. Ils contiennent de l'hématite, de la goethite, des hydroxydes amorphes ferrugineux. Les minéraux argileux sont surtout des minéraux 2/1 (smectites, illites, chlorites). Une fois que le sol commence à se former, il s'approfondit par un méca-

(1). Classification C.P.C.S., 1967.

nisme appelé par LAMOUREUX⁽¹⁾, altération pelliculaire. Pendant la période sèche, de fines particules de calcaire sont détachées de la roche et adhèrent à l'argile. A la saison des pluies suivantes, ces pellicules sont dissoutes très facilement et le carbonate est exporté. L'argile gonfle et va de nouveau adhérer à la roche et favoriser la formation d'une nouvelle pellicule à la saison sèche suivante. L'altération de la roche est donc un phénomène mécanique et cyclique favorisée par la pédogenèse elle-même.

La *pédogenèse ferrallitique* a lieu dans les régions de climat tropical humide ou équatorial. C'est le cas dans la zone caraïbe et dans certaines parties du Congo et du Gabon.

Les sols ne contiennent que des minéraux argileux 1/1 (méta-halloysite ou fire clay) et des hydroxydes d'aluminium (gibbsite ou boehmite) et des hydroxydes de fer (goethite) et des oxydes de fer (hématite). La plupart de ces constituants peuvent préexister dans la roche elle-même. Mais également, on peut trouver des minéraux argileux 2/1 qui disparaissent dans le sol pour laisser la place aux minéraux 1/1. Très souvent, la goethite initiale est partiellement remplacée par de l'hématite.

On discute beaucoup pour savoir si l'hydrolyse des minéraux aluminosilicatés précède, accompagne ou suit la dissolution des carbonates. Pour PEDRO⁽²⁾, la dissolution devrait être plus rapide sous climat froid ; en fait, beaucoup de sols de la région tempérée ne présentent guère d'altération des produits silicatés, tant que la masse calcaire n'est pas dissoute. Par contre, dans les régions intertropicales, l'altération des silicates devrait précéder la dissolution des carbonates, plus lente sous climat chaud. En fait, il semble difficile de trancher. Cette règle simple doit souffrir de multiples

(1). Voir en particulier les travaux de LAMOUREUX, 1965-1971 ; ALEXIADES et al, 1973 ; (2). PEDRO, 1972.

exceptions rendant les généralisations hasardeuses.

Recarbonatation anthropique⁽¹⁾ de sols décarbonatés.

Certains sols fersiallitiques présentent, à la partie supérieure du profil des fragments de roche calcaire qui ont été remontés en surface par suite de phénomènes périglaciaires et qui ont été redistribués à la surface des sols à la suite de labours répétés. La base des profils ~~de meuble~~ encore totalement décarbonatée.

2. Pédogenèse en milieu sec.

Il est difficile de donner, avec précision, la définition du milieu sec en question. Elle peut se déduire du milieu humide précédemment évoqué. Il s'agit de tous les climats marqués par une forte ETP et une précipitation modérée c'est-à-dire inférieure à 800 mm. Mais, il faut qu'il y ait suffisamment d'eau pour altérer les minéraux et dissoudre les carbonates. Donc, on doit se trouver entre 400 et 800 mm.

Il est possible d'observer des accumulations calcaires sous des précipitations plus faibles que 400 mm. On peut les attribuer à des climats antérieurs plus humides. En Afrique du Nord, BOULAINÉ⁽²⁾ estime que les encroûtements observés sous 450 mm (actuellement) ont dû se former sous 800 mm.

La topographie joue un rôle important dans la précipitation du calcaire. En régions intertropicale et subtropicale, le carbonate de calcium se distribue sur les glacis à partir des escarpements d'où part le calcaire. On note d'abord des amas diffus, des nodules, pour aboutir au bas des versants à de véritables encroûtements⁽³⁾.

(1). CALLOT, 1977 ; (2). BOULAINÉ, 1966. Pour FREI, 1980, dans "toutes les régions semi-désertiques tropicales ou subtropicales".

(3). RUELLAN, 1971 ; BLUMEL et VOGT, 1979.

Le carbonate de calcium secondaire ne provient généralement pas de roches-mères situées au-dessous de lui, mais, le plus souvent d'un minéral situé en amont à une certaine distance.

Le facteur *temps* est également important. Une longue période favorise l'accumulation de calcaire.

L'évolution du calcaire, dans les conditions évoquées plus haut, nécessite une source convenable de calcium. Cet ion est fourni, comme toujours, par les roches éruptives ou métamorphiques qui doivent être au préalable altérées et le bicarbonate nécessaire par le gaz carbonique de l'atmosphère ou du sol ; ou bien encore, les deux proviennent de la dissolution des carbonates (calcaires ou dolomies).

Dans ces conditions, on assiste d'abord à la saturation du complexe absorbant par des ions calcium. Les valeurs observées peuvent atteindre 20 à 25 mé/100g et plus. Lorsque les positions d'échange sont toutes occupées, le calcium en excédent précipite sous forme de carbonate. Les formes observées sont très nombreuses et la terminologie pour les désigner est d'une richesse extrême. Quelques-uns des termes les plus utilisés sont présentés dans le tableau 16-F. Il est toujours utile d'en connaître quelques-uns.

On suivra dans ce texte la terminologie proposée par RUELLAN⁽¹⁾ et l'on indiquera quelques termes souvent utilisés dans la bibliographie⁽²⁾.

a). Les *distributions diffuses* sont constituées de particules fines, dont la taille est inférieure à 1 mm et difficiles à voir. Ces particules paraissent distribuées au hasard. En fait, grâce aux techniques

(1). RUELLAN, 1967 ; (2). Il s'agira le plus souvent de termes proposés par DURAND, 1853 ; GILE et al, 1965 ; WILBERT, 1962.

micromorphologiques, on constate que le calcaire revêt des aspects bien définis : calcitanes, glaebules, cristallaria. Il occupe des vides, ou forme des couches d'épaisseur variable.

b). *Distributions discontinues.*

Le *pseudo-mycelium* est une forme filamenteuse dans des vides entre les agrégats, les cavités creusées par des vers ou des insectes. Cette présentation est bien connue dans les chernozems. Par les techniques micromorphologiques, on observe des cutanes, des channelcalcitanes, des cristallaria etc.

Les *amas friables* sont des concentrations de calcaires, non consolidées, et sans limites nettes. On les appelle encore "soft nodules", "nodules farineux", "taches calcaires". En micromorphologie, on observe des calcanes ou calcitanes.

Les *nodules* constituent de petites collections de calcaire, plus ou moins sphériques, dures à l'état sec, ne pouvant s'écraser sous la pression des doigts, d'un volume de quelques centimètres cubes. Il n'y a pas de structure interne particulière ; s'il y en a une concentrique, on dira : "concrétion". Autres appellations : "nodules concrétionnés", "hard nodules", "pédotubules" (remplissage de cavités laissées par des racines). Les revêtements stalactiformes, les accumulations à la partie inférieure des cailloux calcaires sont assimilés à des nodules.

Les *poupées* sont de gros nodules de 10 à 15 cm et davantage, de forme allongée ou contournée ; on les trouve souvent dans des sols dérivés de loess.

c). *Distributions continues.* Elles répondent à l'appellation générale d'*encroûtement* ; pour GILE et al⁽¹⁾, il s'agit d'un horizon "K". Aux U.S.A. une forte induration correspond à un horizon "pétrocalci-que"⁽²⁾. La nomenclature ci-après est due à RUELLAN⁽³⁾.

(1). GILE, PETERSON et GROSSMAN, 1965 ; (2). SOIL TAXONOMY, 1975 ; (3). RUELLAN, 1971.

Formes non indurées : *Encroûtement massif*, "soft powdery lime".
L'aspect est tuffeux ou crayeux, inégalement tendre.

Formes indurées :

Encroûtement nodulaire : nodules pris dans une gangue calcaire.

Encroûtements feuilletés :

. *Croûte calcaire* : superposition de feuillets ou gros nodules durcis mais non pétrifiés. La teneur en CaCO_3 varie de 60 à 90%.

. *Dalle compacte* : un ou plusieurs feuillets, très durs, pétrifiés, sans silice.

Encroûtements lamellaires

. *Pellicule rubanée* : quelques millimètres à centimètres d'épaisseur, très dure, de couleur crème (*laminae* de Reeves).

L'HORIZON "K" (K de l'allemand *kalk* = calcaire). Cette appellation est proposée⁽¹⁾ pour les sols où se produit une accumulation importante de calcaire. Dans cet horizon, celui-ci est authigénique (c'est-à-dire formé dans l'horizon) ; il constitue un milieu homogène et continu. Il englobe et cimente des graviers, des sables et des limons. La limite entre le calcaire primaire et le calcaire secondaire est soulignée par un changement de couleur, de dimension et d'orientation des cristaux. La couleur est généralement claire avec des "values"⁽²⁾ de 6 à 9 à l'état sec ou 5 à 8 à l'état humide.

Une teneur de 15 à 40% de CaCO_3 authigénique (moins si le matériau est grossier) apparaît nécessaire pour un horizon K. Il est essentiel de pouvoir distinguer les calcaires secondaires et primaires.

L'horizon "K" a été proposé à l'A.I.S.S.⁽³⁾ mais n'a pas été retenu. Par contre, il a figuré dans de nombreuses publications américaines relatives aux sols du sud-ouest des U.S.A.

(1). GILE, PETERSON et GROSSMAN, 1965 ; (2). MUNSELL COLOR CHARTS ;
(3). Association Internationale de Science du Sol.

L'HORIZON PETROCALCIQUE⁽¹⁾ est un horizon continu, induré, cimenté par du carbonate de calcium et, par endroit, de magnésium ; de la silice peut être présente. Cet horizon ne s'imbibe pas dans l'eau ; à l'état sec, il ne peut être pénétré par une bêche ou une tarière ; il est massif ou lamellaire extrêmement dur ; très ferme à extrêmement ferme, à l'état humide. Les pores non capillaires sont remplis de carbonate ; l'horizon est impénétrable par les racines. Son épaisseur est généralement supérieure à 10 cm ; une couverture feuilletée est fréquente mais non obligatoire. Si elle est présente, les carbonates constituent plus de la moitié en poids de cet horizon. Les graviers, sables et limons peuvent avoir été séparés les uns des autres par le calcaire.

L'HORIZON CALCIQUE⁽²⁾ est un horizon d'accumulation de carbonate de calcium. Cette accumulation peut s'opérer dans le C, dans le B ou dans le A. L'horizon calcique consiste en un enrichissement de carbonate supérieure à 15 cm, avec un "équivalent de carbonate de calcium" d'au moins 15% et avec 5% de plus que dans l'horizon C.

Le CALCRETE⁽³⁾ de GOUDIE a la composition suivante :

CaCO ₃	60-90%
SiO ₂	4-18%
Al ₂ O ₃	< 3%
Fe ₂ O ₃	< 4%
MgCO ₃	< 6%

Le vocabulaire utilisé pour désigner cet horizon est très riche. Le tableau 16-F en donne un aperçu.

(1). SOIL TAXONOMY, 1975 ; (2). FAO-UNESCO, 1974 ; (3). GOUDIE, 1972.

Calcrète	Grande-Bretagne, Afrique	LAMPLUTH, 1902 DUTOIT, 1954
Croûte calcaire	Afrique du nord, Méditerranée	Auteurs français : AUBERT, BOULAINÉ, DURAND, GAUTIER RUELLAN, WILBERT etc.
Caliche	Amérique, Australie	
Caprock	U.S.A.	
Croûte zonaire	Afrique du nord	DURAND
Duricrust	Australie	GOUDIE, 1973
Kafkalla	Chypre	Divers auteurs
Kunkar	Indes	" "
Steppenalk	Afrique du sud	" "
Tepetate	Mexique	" "
Tosca	République Argén- tine	" "

Tableau 16-F : Quelques appellations des accumulations calcaires.

Toutes les expressions précédentes désignent donc un horizon d'accumulations de carbonate de calcium dans les sols sous l'effet de la pédogenèse. L'une ou l'autre est utilisée par les pédologues.

QUELQUES MODALITES D'ACCUMULATION⁽¹⁾.

Les accumulations peuvent se produire à la surface du sol comme à l'intérieur du sol ; on peut les observer sur une roche dure ou dans une roche meuble.

Accumulations de surface. L'altération des minéraux calciques fournit du bicarbonate qui chemine sur une courte distance et précipite sous forme de carbonate ; certaines pentes montagneuses peuvent ainsi être recouvertes peu à peu par du calcaire. Les roches les plus diverses, marbres, dolomies, les plutonites et métamorphites à minéraux calciques (plagioclases, amphiboles, etc.) peuvent être ainsi recouvertes.

Accumulations à l'intérieur d'un sol. Toutes les roches-mères précitées peuvent fournir du calcium qui est introduit dans le sol sous forme de bicarbonate. La précipitation a lieu sous forme diffuse dans les sols limoneux à texture régulière. Les plantes interviennent en concentrant les solutions du sol au niveau des racines. Lorsque la roche-mère est riche en calcium, le carbonate peut précipiter directement sur la roche.

Accumulations dans les sédiments continentaux. Dans les régions à climat semi-aride, le calcaire dissous sur le relief, est entraîné, sous forme de bicarbonate avec les eaux courantes. Celles-ci se rassemblent dans des bassins fermés où elles s'évaporent en provoquant la précipitation des carbonates. En Afrique du sud on les appelle "pans" ou "vleys".

(1). SCHOLZ, 1971.

Les bords de rivières régulièrement approvisionnés en bicarbonate sont le siège de précipitations ; les sables dunaires peuvent également s'imprégner de solutions calciques, qui permettent la carbonatation.

Les accumulations de carbonates de calcium dans les sols ont donné lieu à des discussions nombreuses. Les uns y voyaient des sédiments d'origine lacustre, les autres des formations purement pédologiques. La possibilité de la coexistence des deux origines n'a pas simplifié les explications et il s'en est suivi des attitudes parfois rigides.

Toutes les accumulations de calcaire ne sont pas actuelles. Beaucoup d'entre elles se sont formées à diverses périodes du Quaternaire. RUELLAN⁽¹⁾ a montré qu'en Afrique du Nord certaines d'entre elles étaient plus favorables que d'autres. Pour PIAS et al⁽²⁾ en Afghanistan, les encroûtements sont mis en relation avec des périodes humides avant et après les glaciations. En effet, il est nécessaire, vu leur faible solubilité, qu'il y ait suffisamment d'eau pour mobiliser les carbonates mais pas trop pour empêcher leur précipitation. Les isotopes du carbone ont permis les datations de certains encroûtements.

D. QUELQUES SOLS A ACCUMULATION DE CALCAIRE.

Dans le système CPCS, le calcaire secondaire prend une importance considérable dans la classe des *sols isohumiques*. RUELLAN (1971) propose de dénommer les sols à calcaire secondaire : classe des *sols à différenciation calcaire* ou à *profil calcaire différencié*. Il a distingué des sols à profil calcaire non différencié, peu différencié, moyennement et fortement différencié.

(1). RUELLAN, 1967 à 1971 ; (2). BOUYX et PIAS, 1971 ; PIAS, 1972.

Un certain nombre de sols particulièrement importants contiennent du calcaire secondaire : les chernozems et kastanozems très abondants en U.R.S.S. et au Canada. Ils ont été reconnus en Ethiopie, au Venezuela. Ils présentent au-dessous du (B) un horizon d'accumulation de calcaire secondaire tendre ou induré. Des *pseudo-mycélium*, des *nodules*, un *encroûtement tuffacé (soft powdery lime)*, des *poupées* etc. peuvent être observés. Tous ces sols sont à profil calcaire peu ou moyennement différenciés.

Mais on connaît également des sols à profil calcaire fortement différencié avec des encroûtements très durs, à croûte épaisse, feuilletée (horizon pétrocalcique des auteurs américains). Ces sols sont abondants en Afrique du Nord, mais aussi en Ethiopie, en Afrique du sud, au sud-ouest des U.S.A., au Mexique.

La classification américaine de 1927 plaçait l'accumulation calcaire au plus haut niveau avec les "Pedocalcs" de MARBUT⁽¹⁾. Dans la Soil Taxonomy⁽²⁾, l'accumulation de carbonate de calcium est rendue au niveau des groupes comme dans "balciorthid", "calcixeroll" etc. Dans la légende FAO-UNESCO, l'accumulation de calcaire s'exprime par un adjectif "calcique" : yermosol calcique, xérosol calcique, chernozem calcique etc.

(1). MARBUT, 1928^(*); U.S.D.A., 1975.

4. LES CARBONATES DE MAGNESIUM.

Les caractéristiques des différentes espèces de carbonate de magnésium sont données au tableau 16-A.

Elles peuvent être considérées comme peu ou très peu solubles.

LA MAGNESITE ou GIOBERTITE $MgCO_3$ est un sel d'une très belle blancheur.

Sa solubilité est difficile à établir avec précision, car dans l'eau elle s'hydrate pour donner, la *nesquehonite* $MgCO_3, 3H_2O$ puis la *landsfordite* $MgCO_3, 5H_2O$. Celle-ci est de l'ordre de 0,06 à 0,10 g/l soit un chiffre beaucoup plus élevé que celui de la calcite. La présence de chlorure de sodium augmente sa solubilité, celle de carbonates la diminue.

La présence de carbonate de magnésium est peu fréquente dans les sols. Elle est très souvent liée au voisinage de massifs de péridotite et à des conditions climatiques marquées par une certaine aridité prolongée. Il faut également que la silice soit absente.

LA DOLOMITE $MgCa(CO_3)_2$ est également un sel blanc, difficilement soluble à froid dans les acides, et identifiable par les réactifs de Lemberg et de Meigen.

Il existe de nombreux intermédiaires entre la calcite et la dolomite : les calcites magnésiennes.

La dissolution de la dolomite est-elle congruente ? GARRELS et al⁽¹⁾ en opérant à 25°C et $P(CO_2)$ 1 atm ont répondu affirmativement ; mais ce ne sont pas des conditions normales de la pédosphère.

(1). GARRELS, THOMPSON et SIEVER, 1960-1961.

MUXART⁽¹⁾, opérant entre $P(\text{CO}_2)$ $3,5 \cdot 10^{-4}$ et $1,9 \cdot 10^{-2}$ conclut que, à $3,5 \cdot 10^{-4}$ la mise en solution de Mg^{2+} est d'abord plus rapide que celle de Ca^{2+} , puis se ralentit ; avec le temps, il y a congruence.

La dolomite est considérée habituellement comme un minéral formé dans des conditions marines par remplacement partiel du calcium par le magnésium. Mais, il semble que ce minéral soit identifié maintenant dans des sols, sous des conditions de semi-aridité.

Contrairement au sodium et au calcium, le magnésium, comme le potassium, peut prendre place dans les structures de minéraux argileux. C'est pour cette raison que les accumulations salines de magnésium sont rares ou limitées. Les combinaisons de la silice et du magnésium, surtout en présence d'autres métaux comme l'aluminium et le fer, sont relativement faciles. La formation de montmorillonites est fréquente dans de très nombreuses situations pédologiques, lorsque le pH est supérieur à 7,0 et le drainage modéré. La formation de minéraux en lattes a été longtemps considérée comme propre à des milieux sédimentaires alcalins⁽²⁾. Mais, au cours des dernières années, on a la preuve de l'existence de ces minéraux dans les conditions de pédogenèse de régions semi-arides (Maroc, Moyen-Orient, Australie).

(1). MUXART-STCHONZKOY (T), 1976 ; (2). MILLOT, 1964.

5. CONCLUSIONS.

Les sels du sol, peu ou moyennement solubles, comme la calcite et le gypse, sont largement répandus sur tous les continents.

Ils existent en abondance dans certaines roches sédimentaires, et également dans des sols où ils peuvent se former par synthèse (plus rarement en ce qui concerne la magnésite et la dolomite). Il est donc essentiel, mais parfois difficile, de distinguer ce qui provient de l'héritage de ce qui est dû à la pédogenèse.

La présence de ces sels se traduit par la formation d'horizons d'accumulation, qui, lorsqu'ils sont indurés, rendent difficile sinon impossible tout travail du sol ; alors que, en petites quantités, ils ont plutôt un effet bénéfique sur la structure.

Cette accumulation de sels peu ou moyennement solubles, nécessite la réalisation de trois conditions générales : des sources d'anions et de cations ; un climat contrasté avec des précipitations modérées et une évaporation intense sur une longue période ; une topographie plane, permettant l'étalement des solutions et facilitant cette évaporation.

INDEX

A

Accumulation du calcaire	14.2
Acidolyse	14.12
Alcalinolyse	14.13
Altérabilité des silicates	14.19
Altération	14.2
Altération artificielle	14.32
Altération chimique	14.8
Altération milieu très alcalin	14.39
Altération silicate de magnésium	14.21
Altération tectosilicate	14.23
Altérite	14.8
Alunite	16.3
Amas friable	16.24
Amphibole	IV.3
Anhydrite	16.2
Anions	15.8
Anorthite (altération)	14.25-14.27
Aragonite	16.2-16.8
Arène	14.3
Arénisation	14.7
Assal (Lac)	15.16
Atmosphère	IV-1.4
Aven	16.16

B

Barytine	15.7
Bassanite	16.2-16.3
Bicarbonate de sodium	15.5
Biosphère	IV-2.5
Bloédite	15.3-15.7
Bolson	15.16
Borate	15.7

C

Calcaire dans les sols	16.19
Calciorthid	16.29
Calcite	16.2-16.8
Calcique (horizon)	16.26

Calcium	15.1
Calcium (circulation)	16.15
Calcium (origine)	16.15
Calcium (précipitation dans la mer)	16.18
Calcium (transport)	16.17
Calcixeroll	16.29
Calcrète	16.26
Carbonates de calcium	16.2-16.8
Carbonate de calcium (dissolution)	16.8-16.19
Carbonates de magné- sium	16.2-16.30
Carbonates de sodium	15.5-15.23
Carnallite	15.10
Caractérisation des sels	15.17
Carso	16.16
Cations	15.8
Célestine	15.7
Chéluviation	14.12
Chlorure de potassium	15.3
Chlorure de sodium	15.3-15.22
Chott	15.16
Complexolyse	14.12
Conductivité électrique	15.18
Congruente (dissolution)	14.9
Croûte calcaire	16.25
Cuvette tchadienne (eau de la)	15.14
Cryosphère	IV.1

D

Dalle compacte	16.25
Danakil	15.10
Dégradation	14.15
Delta	15.11
Désagrégation	14.3-14.6
Dientes de perro	16.16
Dissolution	14.16
Dissolution karstique	16.13
Dissolution non karstique	16.14

IV. I. 2

Distribution continue	16.23	Gypse (accumulation)	16.5
Distribution diffuse de carbonate de calcium	16.23	Gypse (accumulation diffuse)	16.6
Doline	16.16	Gypse (et classification des sols)	16.7
Dolomite	16.2-16.30-16.31	Gypse (solubilité)	16.4
Drainage	14.15		

E

Eaux continentales	15.12
Eaux océaniques	15.9
Embruns	15.11
Encroûtement calcaire	16.24-16.25
Encroûtement feuilleté	16.25
Encroûtement gypseux	16.6
Encroûtement lamellaire	16.25
Encroûtement massif	16.25
Encroûtement nodulaire	16.25
Encroûtement tuffacé	16.29
Energie libre de formation	14.10
Energie libre de réaction	14.10
Epsomite	15.3
Evaporation continentale	15.15
Exchangeable sodium percentage	15.20
Exchangeable sodium ratio	15.20
Extraction des sels	15.18

H

Halite	15.3
Hemi-hydrate	16.2-16.3-16.4
Héritage	14.15
Hexahydrate	15.3
Horizon A ₂ (développement)	15.27
Horizon B (nature)	15.28
Horizon gypsique	16.6
Horizon pétrogypsique	16.6
Hydrolyse	14.11-14.20
Hydrosphère	IV-1.3
Hypersthène	14.21

I

Iodate de sodium	15.7
Ions (origine)	15.8
Inselberg	14.8
Intemperismo	14.2
Irak	15.14

K

Feldspath	IV.3	K (horizon)	16.24-16.25
Ferrollyse	14.13-14.38	Kainite	15.10
Front d'altération	14.8	Karren	16.16
Fumerolles volcaniques	15.9	Karst	16.16
		Karst couvert	16.19
		Karst exhumé	16.19
		Karst nu	16.19
		Kopje	14.8

G

Gaz carbonique (et solubilité du carbonate de calcium)	16.10-16.11
Giobertite	16.2-16.30
Gypse	16.2-16.4

L

Landsfordite	16.30
Lapiez	16.16
Leaching	14.15
Lithomarge	14.2-14.8

Lithosphère	IV-2	pH (de solutions	
Lyse	14.11-14.13-14.20	calciques)	16.10
Lyse et constituants		Piton	16.16
organiques	14.34	Planosol	15.25
Lyse en milieu très		Pluies acides	14.12
acide	14.37	Poljé	16.16
		Ponor	16.16
	M	Potassium	15.1-15.31
		Potentiel redox	14.14
		Poupée	16.24-16.29
		Profil	IV.2
Magnésite	16.2-16.30	Pseudo-mycélium	16.24
Magnésium	15.1	Pyrite	16.3
Mangrove	15.11	Pyroxène	IV.3
Medjerda	15.13		
Mer Morte	15.10		
Micas	IV		Q
Mica (altération)	14.28-14.30		
Microcline (altération)	14.24-14.26	Quartz	IV.3
Mogote	16.16		
			R
	N	Réaction du sol	14.9
		Recarbonatation	16.22
Nesquéhonite	16.30	Récupération des sols	
Nil (eau du)	15.14	salés et sols à	
Nitrate de potassium	15.3	alcalis	15.29
Nitrite de potassium	15.3	Rendzine	16.20
Nodule	16.24	Représentations gra-	
Nombre de Clarke	IV.3	phiques	14.42
		Résidus de dissolution	16.19
	O	Roches ignées	15.8
		Roches métamorphiques	15.8
Ouvala	16.16	Rose des sables	16.6
		Rupture	14.9
	P		S
Pan	15.16-15.27	Salar	15.16
Pédocal	16.29	Saprolithe	14.2-14.8
Pédogenèse en milieu sec	16.22	Séquences d'altéra-	
Pédogenèse ferrallitique	16.21	tion	14.45
Pédogenèse fersiallitique	16.20	Silicates (altérabi-	
Pédon	IV.2	lité)	14.19
Pédosphère	IV-1.2	Sodium	15.1
Pellicule rubanée	16.25	Sodium (accumulation)	15.26
Péridots	14.21	Sodium adsorption	
Pétrocalcique (horizon)	16.24-16.26	ratio SAR	15.19

Sodium (enlèvement du)	15.23		V	
Sodium et complexe absorbant	15.22	Végétation (effet des sels sur)		15.17
Sodium (fixation du)	15.22	Verwitterung		14.2
Soft powdery lime	16.25-16.29	Visuelles (méthodes) pour caractérisation des sels		15.17
Sol brun calcaire	16.20	Vley		16.27
Sol brun calcique	16.20			
Solod	15.25			
Solonetz	15.25			
Solonetz solodisé	15.25			
Sols à accumulation calcaire	16.28		W	
Sols (composition)	IV.4	Weathering		14.2
Sols à différenciation calcaire	16.28	Weathering crust		14.2
Sols salins	15.24			
Sols salins à alcalis	15.24			
Sols sodiques	15.24			
Stabilité des silicates	14.19			
Stratosphère	IV.2			
Sulfates	15.3-16.2			
Sulfate de calcium	16.3			
Sulfate (déshydratation)	16.3			
Sulfate (dissolution)	16.4			
Sulfures	15.5			
Sylvinite	15.3			
Synthèse	14.9-14.14			

T

Tanne	15.10
Thénardite	15.3
Tor	14.8
Tourelle	16.16
Transformation	14.15
Transgression	15.10
Troposphère	IV-2
Tsingy	16.16

U

Ultradessiccation (lyse par)	14.39
------------------------------	-------

QUATRIEME PARTIE

VOLUME 1

BIBLIOGRAPHIE

- ABTAHI (A.), 1980 - Soil genesis as affected by topography and time in highly calcareous parent materials under semi-arid conditions in Iran.
Soil Sci., Soc. Am. J. 44, pp. 329-336.
- AKIN (G.V.), LAGERWERFF (J.V.), 1965 - Calcium carbonate equilibria in aqueous solutions open to the air I. The solubility of calcite in relation to ionic strength ; II. Enhanced solubility of CaCO_3 in the presence of Mg^{2+} and SO_4^{2-} .
Geochim. Cosmochim. Acta. 29, pp. 343-353.
- ALEXIADES (A.A.), POLYZOULOS (N.A.), KORDXENIDES (A.S.), AXARIS (G.S.) 1973 - High trioctahedral vermiculite content in the sand, silt and clay fractions of a gray brown podzolic soil in Greece.
Soil Sci. 116, pp. 363-375.
- ALLEGRE (F.H.), MICHARD (G.), 1973 - Introduction à la géochimie.
P.U.F. Paris, 220 p.
- ALTAÏE (F.H.), SYS (C.), STOOPS (G.), 1969 - Soil groups of Irak ; their classification and characterization.
Pedologie XIX, 1, pp. 65-148.
- ANTIPOV-KARATAEV (I.N.), KIZILOVA (A.A.), 1962 - Certain types of soil salinization in irrigated soils of Iran.
Sov. Soil Sci. 3, pp. 302-310.
- BALDAR (N.A.), WHITTIG (L.D.), 1968 - Occurrences and synthesis of soil zeolites.
Soil Sci. Soc. Am. Proc. 32, pp. 235-238.
- BATES (T.F.), 1962 - Halloysite and gibbsite formation in Hawaii.
Clays Clay Miner., 9, pp. 315-328.
- BEAUDET (G.), MAURER (G.), RUELLAN (A.), 1967 - Le quaternaire marocain. Observations et hypothèses nouvelles.
Rev. Géog. Phys. Géol. Dynam. IV, 4, pp. 269-310.
- BIROT (P.), 1978 - De quelques problèmes géomorphologiques essentiels.
Herodote, 12, pp. 97-128.
- BLÜMEL (W.D.), VOGT (T.), 1979 - Croûtes calcaires de Namibie.
Rech. Géogr. Strasbourg, n° 12, pp. 55-68.

- BOCQUIER (G.), 1964 - Présence et caractères de solonetz solodisés dans le bassin tchadien.
C.R. 8° Cong. Internat. Sci. Sol (Bucarest) VI, pp. 381-384.
- BÖGLI (A.), 1956 - Der Chemismus des Lösungs Prozesse und der Einflüsse der Gesteinbeschaffenheit auf die Entwicklung der Karstes.
Report Commission on Karst, Phenomena XVIII, Rio de Janeiro, pp. 7-17.
- BÖGLI (A.), 1960 - Kalklösung und Karren Bildung.
Z.f. Geomorph. suppl. 2, pp. 4-21.
- BOLT (G.H.), BRUGGENWERT (M.G.M.), 1976 - Soil chemistry A. Basic elements.
Elsevier, Amsterdam, 281 p.
- BOLT (T.F.), 1979 - Soil chemistry B. Physico-chemical models.
Elsevier, Amsterdam, 479 p.
- BOULAINÉ (J.), 1957 - Etude des sols des plaines du Chelif.
Serv. Etude des sols, Alger, 582 p.
- BOULAINÉ (J.), 1966 - Sur les relations entre les carapaces calcaires et les sols isohumiques du climat xérothérique.
Science du sol 1, pp. 3-16.
- BOUYX (E.), PIAS (J.), 1971 - Signification géologique, pédologique et paléoclimatique des travertins d'Awpar (Vallée de Gandhuk, Afghanistan central).
C.R. Acad. Sci. (Paris), 273, pp. 2468-2471.
- BOWER (C.A.), 1959 - Cation exchange equilibria in soils affected by sodium salts.
Soil Sci. 88, pp. 25-35.
- BOWER (C.A.), 1969 - Origin, properties and amelioration of sodic soils.
Agrokemia es Talajtan, 14, suppl. pp. 203-209.
- BRINKMAN (R.), 1970 - Ferrolysis, a hydromorphic soil forming process.
Geoderma 3, 3, pp. 199-206.
- BRINKMAN (R.), 1979 - Clay transformations aspects of equilibrium and kinetics.
in Bolt Ed. Soil Chemistry, B, Physico-chemical models, pp. 433-457.

- BRYDON (J.E.), KODAMA (H.), ROSS (G.J.), 1968 - Mineralogy and weathering of clays in orthic podzols.
C.R. 9th Internat. Soil Cong. (Adélaïde) 3, pp. 41-52.
- BÜDEL (J.), 1977 - Klima Geomorphologie.
Gebr. Bornträger, Berlin, Stuttgart, 304 p.
- CALLOT (G.), 1977 - Logique de la distribution des sols et formations superficielles sur plate-forme calcaire. Notion de système géo-pédologique régional. Exemple de la région Nord Aquitaine.
Bull. A.F.E.S. 4, pp. 189-206.
- CHAO-HSIA CHEN, 1975 - A method of estimation of standard free energies of formation of silicate minerals at 298,15 K.
Amer. J. Sci. 275, pp. 801-817.
- CHATELIN (Y.), 1974 - Les sols ferrallitiques, t.III, L'altération.
Init. Doc. Techn. ORSTOM, 144 p.
- CHAUSSIDON (J.), PEDRO (G.), 1979 - Rôle de l'état hydrique du système poreux sur l'évolution du milieu. Réalité de l'altération dans les systèmes à faible teneur en eau.
Science du sol, 2-3, pp. 223-237.
- CHAUVEL (A.), PEDRO (G.), 1978 - Sur l'importance de l'extrême dessiccation des sols (ultradessiccation) dans l'évolution pédologique des zones tropicales, à saisons contrastées.
C.R. Acad. Sci.(Paris), pp. 1581-1584.
- CHAUVEL (A.), 1977 - Recherches sur la transformation des sols ferrallitiques dans la zone tropicale à saisons contrastées.
Thèse Univ. Strasbourg, ORSTOM Trav. et Doc. 62, 532 p.
- CHEVERRY (C.), 1974 - Contribution à l'étude pédologique des polders du lac Tchad. Dynamique des sels en milieu continental sub-aride dans des sédiments argileux et organiques.
Thèse Dr. Sci., Publ. ORSTOM, 175 p.

- CLAISSE (G.), 1972 - Etude de la solubilisation du quartz par voie d'altération.
Cah. ORSTOM, Séri. Pédol. X, 2, pp. 17-122.
- CLARKE (F.W.), 1924 - Data of geochemistry.
U.S. Geol. Surv. Bull. 770, 565 p.
- COLEMAN (N.T.), 1962 - Decomposition of clays and the fate of aluminium.
Econ. Geol. 57, pp. 1207-1218.
- COLLIER (D.), 1961 - Mise au point sur les processus de l'altération des granites en pays tempéré.
Ann. Agron. 12, pp. 272-332.
- COMMISSION DE PEDOLOGIE ET DE CLASSIFICATION DES SOLS (C.P.C.S.), 1967 - Classification des sols.
Lab. Pédologie-Géologie. ENSA Grignon, Mult. 87 p.
- CORBEL (J.), 1960 - Nouvelles recherches sur les karsts arctiques scandinaves.
Z.f. Geomorph. Suppl. 2, pp: 74-78.
- CORRENS (C.W.), ENGELHART (W. von), 1940 - Die chemische verwitterung der Silikate.
Naturwiss 28, p. 369.
- CRAIG (D.C.), LOUGHNAN (F.C.), 1964 - Chemical and mineralogical transformation accompanying the weathering of basic volcanic rocks from New South Wales, Austral.
J. Soil Sci. 2, pp. 218-234.
- CRUZ ROMERO (G.), COLEMAN (N.T.), 1975 - Reactions responsible for high pH and Na. Saturated soils and clays.
J. Soil Sci., 26, pp. 169-175.
- DEJOU (J.), 1959 - Etude comparative des phénomènes d'altération sur granite porphyroïde de Lormes et sur anatexite à cordiérite du Morvan nord et des sols qui en dérivent.
Ann. Inst. Nat. Rec. Agron. A, pp. 101-123.
- DE KEYSER (L.), 1964 - Contribution à l'étude du système silice-alumine.
Bull. Soc. Fr. Céramique, 62, pp. 19-34.
- DELMAS (A.B.), 1979 - Apport de la cinétique dans la connaissance du phénomène d'altération.
Sci. Sol, 2-3, pp. 125-136.

- DELVIGNE (J.), 1965 - Pédogenèse en zone tropicale. La formation des minéraux secondaires en milieu ferrallitique.
Dunod Ed. Paris, 177 p.
- DIELEMAN (P.J.), de RIDDER (N.A.), 1963, Soil and water movement in the Bol-Guini polder.
J. Hydrol. 1, 4, pp. 311-343.
- DUCHAUFOR (Ph.), 1970 - Précis de Pédologie.
Masson Paris, (sp. pp. 364 à 369).
- DUCHAUFOR (Ph.), 1977 - Pédogenèse et classification.
Masson Paris, t. 1, 477 p.
- DURAND (J.H.), 1953 - Etude géologique, hydrogéologique et pédologique des croûtes en Algérie.
Thèse Ing.-Doct. Serv. Et. Scient. Alger, 209 p.
- DURAND (J.H.), 1959 - Les sols rouges et les croûtes en Algérie.
Dir. Hydraul. Alger, 176 p.
- DURAND (J.H.), 1963 - Les croûtes calcaires et gypseuses en Algérie : formation et âge.
Bull. Soc. Géol. Fr., pp. 959-968.
- DUTIL (J.), 1971 - Eléments d'écologie et d'agronomie, t.1.
Baillière et fils, Paris, 385 p.
- ELLIS (S.), 1980 - An investigation of weathering in some arctic-alpine soils on the Northeast flank of Oksskolten, North Norway.
J. Soil Sci. 31, pp. 371-385.
- EL NAHAL (M.A.), ABDEL AAL (R.M.), ABD EL WAHED (A.A.), RAAFAT (I.), 1977 - Soil studies on the Nile Delta.
Egypt. J. Soil Sci. 17, 1, pp. 55-65.
- ELPHICK (B.L.), 1955 - Studies in use of agricultural limestone II.
New Zeal. J. Sci. Techn. 37A, pp. 156-173.

- ESWARAN (H.), VAN WAMBEKE (A.), BEINROTH (F.H.), 1979 - A study of some highly weathered soils of Puerto Rico. Micromorphological properties.
Pedologie (Gand) XXIX, 2, pp. 139-162.
- FAO/UNESCO, 1975 - Carte mondiale des sols au 1/5.000.000 Vol. I, Légende.
UNESCO Paris, 62 p.
- FAUCK (R.), 1972 - Les sols rouges sur sables et sur grès de l'Afrique occidentale.
Mém. ORSTOM 61, 257 p.
- FAUCK (R.), MILLOT (G.), 1973 - Sur l'origine de la silice, des précipitations climatiques et des diatomites quaternaires du Sahara.
C.R. Acad. Sci. (Paris) 272, pp. 4-7.
- FENELON (P.), 1968 - Phénomènes karstiques.
Coll. Mém. Doc. CNRS, Paris, 335 p.
- FRANCKART (R.P.), HERBILLON (A.J.), 1971 - Aspects de la pédogenèse des sols halomorphes de la basse Ruzizi (Burundi). Présence et genèse de l'analcime.
Ann. Mus. Roy de l'Afrique centrale (Tervuren, Belgique), Sér. in 8° Sci. Géol. 71, 125 p.
- FRANZ (H. et G.), 1968 - Beitrag zur Kenntnis der Bildung von kalk Krusten in Böden der warmen Trockengebiete.
Z.f. Pflanz. Bodenk. 121, 1, pp. 34-42.
- FREDERICKSON (A.F.), 1951 - Mechanism of weathering.
Bull. Geol. Soc. Am. 62, pp. 221-232.
- FREDERICKSON (A.F.), COX (J.E.), 1953 - The decomposition products of anorthite attacked by pure water at elevated temperatures and pressures.
Proc. 2nd Nat. Conf. Clays Clay min., pp. 111-119.
- FREI (E.), 1980 - Mikromorphologie und Genese einer Calcrete aus Nord Indien.
Bull. Soc. Suisse Pédologie, N° 4, pp. 63-68.
- FRIPIAT (J.J.), 1971 - Interaction eau-argile.
Bull. Groupe. Fr. Argiles XXIII, pp. 1-8.

- FRIPIAT (J.J.), HERBILLON (A.), 1971 - Formation and transformation of clay minerals in tropical soils . Nat. Res. XI. Soils and tropical weathering.
Proc. Bandung Symposium. Unesco, Paris, pp. 15-24.
- FRITZ (B.), TARDY (Y.), 1973 - Etude thermodynamique du système gibbsite, quartz, kaolinite, gaz carbonique. Application à la genèse des podzols et des bauxites.
Sci. Geol. Bull. 26, 4, pp. 339-367.
- FRITZ (B.), TARDY (Y.), 1976 - Séquences de minéraux secondaires dans l'altération des granites et roches basiques ; modèles thermodynamiques.
Bull. Soc. Geol. Fr. t. XVIII, 1, pp. 7-12.
- GAC (J.Y.), AL DROUIBI (A.), PAQUET (H.), FRITZ (B.), TARDY (Y.), 1979 - Chemical model for origin and distribution of elements in salts and brines during evaporation of waters. Application to some saline lakes of Tibesti, Chad, pp. 149-158. in "Origin and distribution of the elements" Ahrens ed. 2nd symposium. Physics and chemistry of the earth, Vol. 11, Pergamon Press, 909 p.
- GARNER (H.F.), 1974 - The origin of landscapes.
Oxford Univ. Press., 734 p.
- GARRELS (R.M.), THOMPSON (M.E.), SIEVER (R.), 1960 - Stability of some carbonates at 25°C and one atmosphere pressure.
Am. J. Sci. 258, p. 402.
- GARRELS (R.M.), CHRIST (C.L.), 1967 - Equilibres des minéraux et de leurs solutions aqueuses.
Gauthier Villars, Paris, 335 p.
- GASSE (F.), STIELTJES (L.), 1973 - Les sédiments du quaternaire récent du Lac Assal, TFAI.
Bull. BRGM, Géol. Gén. 4, pp. 229-246.
- GEDROIZ (K.K.), 1922 - On the adsorptive power of soils. (Transl. Waksman).
Peoples Commiss. Agric. Petrograd, 56 p.
- GEREI (L.), 1965 - Effect of sodium carbonates and other sodium salts on clay minerals and the clay fraction of soils.
Agrokemia es Talajtan 14, suppl. pp. 203-109.

- GILE (L.H.), 1961 - A classification of Ca horizons in soils of a desert region : Dona Ana county, New Mexico.
Proc. Soil Sci. Soc. Am. 25, 1, pp. 52-61.
- GILE (L.H.), PETERSON (F.F.), GROSSMAN (R.B.), 1965 : The K horizon : a master soil horizon of carbonate accumulation.
Soil Sci. 99, 2, pp. 74-82.
- GILE (L.H.), PETERSON (F.), GROSSMANN (R.), 1966 - Morphological and genetic sequences of carbonate accumulation in desert soils.
Soil Sci., 101, 5, pp. 347-360.
- GLENN (R.C.), NASH (V.E.), 1964 - Weathering relationships between gibbsite, kaolinite, chlorite and expansible layer silicates in selected soils from the lower Mississippi coastal plain.
Clays and Clay minerals, 19, pp. 529-548.
- GOLDICH (S.S.), 1938 - A study in rock weathering.
J. Geol., pp. 17-58.
- GOUDIE (A.), 1972 - The chemistry of world calcrete deposits.
J. Geol. 80, pp. 449-463.
- GOUDIE (A.), 1973 - Duricrusts in tropical and subtropical landscapes.
Clarendon Press, Oxford, 174 p.
- GUNN (R.H.), RICHARDSON (D.P.), 1979 - The nature and possible origins of soluble salts in deeply weathered landscapes of eastern Australia.
Austr. J. Soil Res. 17, pp. 197-215.
- HAMMAD (M.A.), HASSAN (S.), HAMDI (H.), 1977 - Soil formation and pedological features of the soils of the Natrun-Maryut area, Egypt.
J. Soil Sci. 17, 1, pp. 11-21.
- HARRIS (S.A.), 1960 - Saline soils in the Kirkuk plain.
J. Soil Sci. 11, 1, p. 114-130.
- HATHAWAY (J.C.), SACHS (P.L.), 1965 - Sepiolite and clinoptilolite from the mid-atlantic range.
Am. Miner. 50, pp. 852-867.
- HELGESON (H.C.), GARRELS (R.M.), MACKENZIE (F.F.), 1966 - Evaluation of irreversible reactions in geochemical processes involving minerals and aqueous solutions - II. Applications. Geochim. Cosmoch.
Acta 33, pp. 455-481.

- HELGESON (H.C.), 1968 - Evaluation of irreversible reactions in geochemical processes involving minerals and aqueous solutions. I. Thermodynamic relations. Geochim. Cosmochim. Acta, t. 32, pp. 853-877.
- HENIN (S.), PEDRO (G.), ROBERT (M.), 1968 - Considérations sur les notions de stabilité et instabilité des minéraux en fonction des conditions du milieu : essai de classification des "systèmes d'agression". C.R. 9th Intern. Cong. Soil Sci. (Adélaïde), III, pp. 79-80.
- HOLLUTA (J.), 1927 - Die Chemie und chemische Technologie des Wassers. Stuttgart.
- HUANG (W.H.), KELLER (W.D.), 1971 - Dissolution of clay minerals in dilute organic acids at room temperature. Am. Miner. 56, pp. 1083-1095.
- HUGHES (J.C.), BROWN (G.), 1979 - A cristallinity index for soil kaolins and its relation to parent rock, climate and soil maturity. J. Soil Sci. 30, pp. 557-563.
- IVANOVA (Y.N.), BOLSHAKOV (A.F.), 1972 - Akademician K.K. GEDROIZ'S Theory of solontchaks, solonetztes and solods and its subsequent elaboration. Sov. Soil Sci., pp. 156-171.
- JACKSON (M.L.), 1968 - Weathering of primary and secondary minerals in soil. Trans. 9th Intern. Soil Cong. (Adélaïde), 4, pp. 281-292.
- JACKSON (M.L.), TYLER (S.A.), WILLIS (A.L.), BOURBEAU (G.A.), PENNINGTON (R.P.), 1948 - Weathering sequence of clay size minerals and sediments. Fundamental generalizations. J. Phys. Colloid Chem. 52, pp. 1237-
- JACKSON (M.L.), SHERMAN (G.D.), 1953 - Chemical weathering of minerals in soils and sediments. Adv. Agron. 5, pp. 219-318.
- JACKSON (M.L.), 1968 - Weathering of primary and secondary minerals in soils. Proc. 9th Internat. Cong. Soil Sci. IV, pp. 282-293.
- JAKUCS (L.), 1977 - Morphogenetics of karst regions. Variants of karst evolution. Trad. anglaise. Adam Hilger, Bristol, 284 p.

- JAUZEIN (A.), 1974 - Les données sur le système SO_4Ca , H_2O et leurs implications géologiques.
Rev. Geog. Phys. et Geol. Dynam. XVI, 2, pp. 151-160.
- JESSUP (R.W.), 1960 - The stony table-land of the southeastern portion and of their evolutionary history.
J. Soil Sci. 11, 2, pp. 188-196.
- KAURICHEV (I.S.), 1959 - The nature of oxidation-reduction processes in solonchaks and solods.
Sov. Soil Sci. pp. 403-408.
- KELLEY (W.P.), 1951 - Alkali soils, their formation, properties and reclamation.
Rheinhold Publ. New York, 176 p.
- KELLEY (W.P.), 1962 - Sodium carbonate and adsorbed sodium in semi-arid soils. Soil Sci. 94, pp. 1-5.
- KITTRICK (J.A.), 1969 - Soil minerals in the $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ system and a theory of their formation.
Clays and clay minerals 17, pp. 157-167.
- KITTRICK (J.A.), 1970 - Precipitation of kaolinite at 25°C and 1 atm.
Clays and clay minerals 18, pp. 261-267.
- KITTRICK (J.A.), 1971 - Montmorillonite equilibria and the weathering environment.
Soil Sci. Soc. Am. Proc. 35, pp 815- 823
- KITTRICK (J.A.), 1977 - Mineral equilibria and the soil system. in Dixon and al.
Ed. "Minerals in Soil Environments". Soil Sci. Soc. Am., 948 p.
- KITTRICK (J.A.), 1980 - Gibbsite and kaolinite solubilities by immiscible displacement of equilibrium solutions. Soil Sci. Soc. Am. J. 44, pp. 139-142.
- KOVDA (V.A.), 1965 - Alkaline soda-saline soils.
Agrokemia es Talajtan t. 14, pp. 15-48.
- KONONOVA (M.M.), ALEKSANDROVA (I.V.), TITOVA (NA.A), 1964 - Decomposition of silicates by organic substances in the soil.
Sov. Soil Sci. 10, pp. 1005-1014.
- KRAUSKOPF (K.B.), 1965 - Introduction to geochemistry.
Mac Graw Hill, New York, 721 p.
- KRIEGE (A.F.), 1929 - Factors affecting dissolution rates of limestone in acid media.
Rock Products 32, pp. 73-80.

- LAGACHE (M.), WYART (J.), SABATIER (G.), 1963 - Sur la formation de kaolinite par altération de l'albite à 200°C en présence de CO₂.
C.R. Acad. Sci. (Paris 256), pp. 2501-2503.
- LAGACHE (M.), 1964 - Sur les conditions de formation de la boehmite, de la kaolinite et de la muscovite par altération de l'albite en présence de CO₂ à 200°.
C.R. Acad. Sci. (Paris) 258, pp.3515-3517.
- LAGERWERFF (J.U.), AKIN (G.W.), MOSES (S.W.), 1965 - Detection and determination of gypsum in soils.
Soil Sci. Soc. Am. 29, 5, pp. 535-540.
- LAMOUREUX (M.), 1965 - Observations sur l'altération des roches calcaires sous climat méditerranéen humide (Liban).
Cah. ORSTOM, sér. Pédol. 3, pp. 21-42.
- LAMOUREUX (M.), 1970 - Influence des alternances saisonnières sur la dissolution des roches carbonatées en région méditerranéenne.
Science du Sol 1, pp. 43-52.
- LAMOUREUX (M.), 1972 - Etude des sols formés sur roches carbonatées. Pédogenèse fersiallitique au Liban.
Mém. ORSTOM 56, 226 p.
- LEHMANN (H.), 1956 - Der Einfluss des Klimas auf die morphologische Entwicklung der Karstes.
Rep. Comp. Karst Phenomena. Int. Geogr. Soc. New York.
- LELONG (F.), 1969 - Nature et genèse des produits d'altération de roches cristallines sous climat tropical humide (Guyane Française).
Sciences de la Terre, Mém. 14, 188 p.
- LENEUF (N.), 1959 - L'altération des granites calco-alcalins et des grano-diorites en Côte d'Ivoire forestière, et les sols qui en sont dérivés.
Thèse Fac. Sci. Paris ORSTOM, 212 p.
- LERMAN (A.), 1967 - Model of a chemical evolution of a chlorid lake. The Dead Sea. Geochim. Cosmoch. Acta, 31, pp. 2309-2330.
- LICKENS (G.), WRIGHT (R.), GALLOWAY (J.), BUTLER (T.), 1979 - Les pluies acides.
Pour la Science 26, pp. 59-67.

- LOUGHNAN (F.C.), BAYLISS (P.), 1961 - The mineralogy of the bauxite deposits near Weipa, Queensland.
Amer. Min. 46, pp. 209-217.
- LOUGHNAN (F.C.), 1969 - Chemical weathering of the silicate minerals.
Elsevier.
- LUCAS (J.), 1962 - La transformation des minéraux argileux dans la sédimentation. Etude sur les argiles du Trias.
Mém. Serv. Carte Geol. Als. Lor. 23, 202 p.
- MARBUT (C.F.), 1928 - A scheme for soil classification.
Proc. 1st Intern. Cong. Soil Sci. (U.S.A.), IV, pp. 1-31
- MARSHALL (C.E.), 1977 - Physical chemistry and mineralogy of soils.
Wiley Interscience, New York, 313 p.
- MELFI (A.), PEDRO (G.), 1978 - Géochimie des couvertures pédologiques au Brésil.
Inst. Géol. Sao Paulo, Brésil, INRA Versailles, Bol Soc. Bras. Geol.
- MERRILL (G.P.), 1913 - Rocks, rock weathering and soils.
Mac Millan, London.
- MILLOT (G.), 1964 - Géologie des argiles
Masson, Paris, 499 p.
- MILLOT (G.), LUCAS (J.), PAQUET (H.), 1965 - Evolution chimique par dégradation et aggradation des minéraux argileux dans l'hydrosphère.
Geol. Runds 55, pp. 1-20.
- MOHR (E.C.J.), VAN BAREN (F.A.), 1954 - Tropical soils.
Wiley Interscience New York.
- MONDESIR (P. de), 1888 - Sur le rôle du pouvoir des terres dans la formation des carbonates de sodium naturels.
C.R. Acad. Sci. (Paris), 160, pp. 459-462.
- MOREY (G.W.), CHEN (W.T.), 1955 - The action of hot waters on some felspars.
Amer. Miner. 40, pp. 996-1000.
- MOSELEY (F.), 1965 - Plateau calcrete, calcreted gravels, cemented dunes and related deposits of the Maalegh-Bomba region of Libya.
Z.f. Géomorph. 9, 1, pp. 167-185.

- MUXART (T.), BIROT (P.), 1977 - L'altération météorique des roches.
Dépt. Géog. Univ. Paris, 179 p.
- MUNSELL SOIL COLOR CHARTS, 1954 - Munsell color Co. inc. Baltimore.
- MURATA (K.J.), 1942 - The significance of internal structure in gelatinizing silicate minerals.
U.S.G.S. Bull. 950, pp. 25-33.
- MUXART-STCHOUZKOY (T.), 1976 - Note sur la solubilité de la dolomite et des mélanges calcite + dolomite dans l'eau.
Actes du 5^o Cong. Nat. de Spéléologie suisse. Interlaken (1974), supp. N^o 2, p. 145.
- NAKAYAMA (S.), 1966 - Deflocculation of soil materials by sodium salts.
Soil Sci. 102, 6, pp. 388-393.
- NORTON (F.H.), 1939 - Hydrothermal formation of clay minerals in the laboratory.
Amer. Miner. 24, 1, pp. 1-17.
- OLLIER (C.), 1969 - Weathering.
Oliver and Boyd, Edinburgh, 304 p.
- PALIWAL (K.V.), MALIWAL (G.L.), 1971 - Prediction of exchange sodium percentage from cation exchange equilibria.
Geoderma. 6, pp. 75-78.
- PAQUET (H.), MILLOT (G.), 1972 - Geochemical evolution of clay minerals in the weathered products and soils of mediterranean climates.
Proc. Int. Clay Conf. (Madrid), pp. 199-206.
- PATON (T.R.), 1978 - The formation of soil material.
Allen and Unwin, London, 143 p.
- PEDRO (G.), 1964 - Contribution à l'étude expérimentale de l'altération géochimique des roches cristallines.
Ann. Agron. 15, 2, pp. 75-192 ; 15, 3, pp. 243-333 ; 15, 4, pp. 339-456.
- PEDRO (G.), 1968 - Contribution expérimentale à l'étude du rôle du calcaire dans l'évolution géochimique des sols.
C.R. 9th Cong. Intern. Sci. Sol (Adélaïde) IV, pp. 511-522.
- PEDRO (G.), 1972 - Les sols développés sur roches calcaires. Nature, originalité et cadre général de leur évolution à la surface du globe.
Sci. Sol. 1, pp. 5-18.
- PEDRO (G.), 1978 - Caractérisation générale des processus de l'altération hydrolytique. Bases des méthodes géochimiques et thermodynamiques.
Science du Sol, 2, 3, pp. 93-105.

- PEDRO (G.), JAMAGNE (M.), BEGON (J.C.), 1974 - Les deux grandes voies de l'évolution pédologique à caractère acide en milieu tempéré froid et humide.
C.R. X^o Cong. Int. Moscou.
- PEDRO (G.), SCHERER (S.), 1974 - Essai d'interprétation géochimique de la carte pédologique de France (échelle 1/1.000.000). Caractérisation et répartition des principaux types de milieux pédogéochimiques.
Ann. Agron. 25, 1, pp. 25-48 + 1 carte h.t.
- PEDRO (G.), JAMAGNE (M.), BEGON (J.C.), 1978 - Two roads in genesis of strongly differentiated and soils under humid cool temperate conditions.
Geoderma 20, pp. 173-189.
- PETITJOHN (F.J.), 1941 - Persistence of heavy minerals and geologic age.
J. Geol. 49, pp. 610-625.
- PIA (J.), 1953 - Theorien über die Löslichkeit des kohlenensäuren Kalkes.
Mtt. Geol. Ges. Wien.
- PIAS (J.), 1972 - Signification géologique, pédologique et paléoclimatique de formations paléolacustres et deltaïques au Seistan (Afghanistan méridional).
C.R. Acad. Sci. (Paris) 274, pp. 1143-1146.
- PICKERING (R.J.), 1962 - Some experiments on three quartz-free silicate rocks and their contribution to an understanding of latérisation.
Econ. Geol. 57, pp. 1185-1206.
- PITTY (A.F.), 1971 - Biological activity and the uptake and redeposition of calcium carbonate in natural waters.
Environmental letters 1, 2.
- POUGET (M.), 1968 - Contribution à l'étude des croûtes et encroûtements gypseux de nappe dans le Sud Tunisien.
Cah. ORSTOM, Sér. Pédol. VI, 3-4, pp. 309-366.
- RAZZAGHE-KARIMI (M.), ROBERT (M.), 1975 - Altération des micas et géochimie de l'aluminium : rôle de la configuration de la molécule organique sur l'aptitude à la complexation.
C.R. Acad. Sci. (Paris) 280, D, pp. 2645-2648.

- REEVES (C.), 1970 - Origin, classification and geologic history of caliche on the southern high plains, Texas and eastern New Mexico.
J. Geol. 78, 3, pp. 352-362.
- REEVES (C.C.Jr.), 1976 - Caliche. Origin, classification, morphology, uses.
Estacado books, Lubbock, Texas, 233 p.
- RICHARDS (L.A.), 1954 - Diagnosis and improvement of saline and alkali soils.
U.S. Dept. Agric. Handbook, n° 60.
- ROBERT (M.), RAZZAGHE-KARIMI (M.), 1975 - Mise en évidence de deux types d'évolution minéralogique des micas trioctaédriques en présence d'acides organiques hydrosolubles.
C.R. Acad. Sci. D, 280, pp. 2175-2178.
- ROBERT (M.), RAZZAGHE (M.K.), VICENTE (M.A.), VENEAU (G.), 1979 - Rôle du facteur biochimique dans l'altération des minéraux silicatés.
Science du Sol, 2-3, pp. 153-174.
- ROBIE (R.A.), WALDBAUM (D.R.), 1968 - Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298,15 K (25°C) and one atmosphere (1,013 bar) pressure and at higher temperature.
U.S. Geol. Survey Bull. 1259, 256 p.
- RUELLAN (A.), 1967 - Individualisation et accumulation du calcaire dans les sols et les dépôts quaternaires au Maroc.
Cah. ORSTOM, sér. Pédol. V, 4, pp. 421-462.
- RUELLAN (A.), 1968 - Les horizons d'individualisation et d'accumulation du calcaire dans les sols du Maroc.
C.R. 9° Cong. Internat. Sci. du Sol (Adélaïde) IV, pp. 501-510.
- RUELLAN (A.), 1971 - Les sols à profil calcaire différencié des plaines de basse Moulouya (Maroc oriental).
Mém. ORSTOM 54, 302 p.
- RUTTE (E.), 1958 - Kalkkrüsten in Spanien.
Neues Jb. Geol. und Paläont. Abh. 106, pp. 52-138, Stuttgart.

- SCHWARZENDRUBER (D.), BARBER (S.A.), 1965 - Dissolution of limestone particles in soils.
Soil Sci. 100, 4, pp. 287-291.
- SCHOLZ (H.), 1971 - Calcretes and their formation. A survey based on observations in South west Africa.
Pedologie 2, pp. 170-180.
- SEIDELL (A.), 1953 - Solubilities of inorganic and organic metal compounds.
Van Nostrand, New York, 3 vol.
- SHVARTSEV (S.L.), BAZHENOV (V.A.), 1979 - Geochemical conditions for the formation of illite in weathering crusts products.
Geochem. Intern. 15, 2, pp. 49-56.
- SIEVER (R.), WOODFORD (N.), 1979 - Dissolution kinetics and the weathering of mafic minerals.
Geochim. Cosmoch. Acta 43, pp. 717-724.
- SIGMOND (A.A.J. de), 1926 - Contribution to the theory of the origin of alkali soils.
Soil Sci. 21, pp. 455-479.
- SILLEN (L.G.), 1961 - Physical chemistry of sea water.
Am. Assoc. Adv. Sci. Publ. 67, pp. 549-581.
- SINGER (A.), NORRISH (K.), 1974 - Pedogenic polygorskite occurrences in Australia.
Am. Min. 59, pp. 508-517.
- SINGER (A.), NAVROT (J.), 1976 - Extraction of metals from basalt by humic acids.
Nature 262, pp. 479-480.
- SLAVNY (Y.A.), TURSINA (T.V.), KAURICHEVA (Z.N.), 1970 - Genesis of saline soils in the Caspian region.
Sov. Soil Sci. 5, pp. 537-542.
- SMIRNOV (R.N.), 1970 - Distribution of sodium carbonate salinization in the ground water and soils of the plain and delta of the lower Don.
Sov. Soil Sci. 5, pp. 596-600.

- SOIL SURVEY STAFF, 1975 - Soil Taxonomy : A basic system of soil classification for making and interpreting soil surveys.
USDA Handbook 436, U.S. Gov. Print. Office, Washington. 754p
- SOUCHIER (B.), 1971 - Evolution des sols sur roches cristallines à l'étage montagnard (Vosges).
Mém. Serv. Carte Géol. Als. Lor. 33, 134 p.
- SOURDAT (M.), KARCHE (J.P.), BATTISTINI (R.), 1971 - Phénomènes de pédogenèse et de karstification dans le sud-ouest de Madagascar.
Madagascar, Rev. Géogr. 18, pp. 49-75.
- STEPANOV (I.N.), 1963 - Sodium carbonate salinization of soils of Kachinchay alluvial fans (Kura-Araks Lowland).
Sov. Soil Sci., pp. 22-27.
- STOIBER (R.E.), ROSE (W.I.Jr.), 1974 - Cl, F and SO₂ in central America volcanic gases.
Bull. Volcan 37, 3 (spec.), pp. 454-460.
- STRAKHOV (N.M.), 1969 - Principles of lithogenesis.
Oliver and Boyd, 609 p.
- SWEETING (M.M.), 1972 - Karst landforms.
Mac Millan, London, 362 p.
- SWINDALE (L.D.), JACKSON (M.L.), 1956 - Genetic processes in some residual podzolised soils of New Zealand.
6th Intern. Soil Cong. (Paris), E, pp. 233-239.
- SZABOLCS (I.), 1971 - European solonetz soils and their reclamation.
Akademiai Kiado, Budapest, 204 p.
- TAN (K.H.), 1975 - The catalytic decomposition of clay minerals by complex reaction with humic and fulvic acid.
Soil Sci. 120, 3, pp. 188-194.
- TAN (K.H.), 1980 - The release of silicon aluminium and potassium during decomposition of soil minerals by humic acid.
Soil Sci. 129, pp. 5-11.
- TARDY (Y.), 1969 - Géochimie des altérations. Etude des arènes et des eaux de quelques massifs cristallins d'Europe et d'Afrique.
Thèse Sci. Strasbourg, 199 p.

- TARDY (Y.), BOCQUIER (G.), PAQUET (H.), MILLOT (G.), 1973 - Formation of clay from granite and its distribution, in relation to climate and topography.
Geoderma, 10, pp. 271-284.
- TARGULYAN (B.O.), 1971 - Formation des sols et altération dans les régions humides et froides,
Nauka, Moscou, 768 p. (Trad. A. Hernandez).
- THOMAS (G.W.), 1977 - Historical development in Soil chemistry. Ion Exchange.
Soil Sci. Soc. Am. J. 41, pp. 230-238.
- TORRENT (J.), NETTLETON (W.D.), 1979 - A simple textural index for assessing chemical weathering in soils.
Soil Sci. Soc. Am. J. 43, pp. 373-377.
- TRICART (J.), CAILLEUX (A.), 1962 - Le modelé des régions sèches.
CDU, 2 fasc. de 129 et 181 p.
- TRICHET (J.), 1970 - Contribution à l'étude de l'altération expérimentale des verres volcaniques.
Trav. Cah. Géol. ENS Paris, 152 p.
- VAN BEEK (C.G.E.M.), VAN BREEMEN (N.), 1973 - The alkalinity of alkaline soils.
J. Soil Sci. 24, pp. 129-136.
- VAN BREEMEN (N.), 1973 - Soil forming process in acid sulphate soils.
~~In acid sulphate soils.~~
Intern. Symp. Wageningen, I, pp. 66-130.
- VERMIEIRE (R.), DAUCHOT-DEHON (M.), DE PAEPE (P.), 1974 - Sur l'âge d'une croûte calcaire de la zone occidentale de l'île de Fuerteventura (Iles Canaries).
Pédologie (Gand), XXIV, 1, pp. 40-48.
- VICENTE (M.A.), ROBERT (M.), 1977 - Influence de la concentration en acide organique sur l'altération des micas. Aspects quantitatifs et qualitatifs.
C.R. Acad. Sci. (Paris), 284, D, pp. 511-514.
- VIEILLEFON (J.), 1979 - Contribution à l'amélioration de l'étude analytique des sols gypseux.
Cah. ORSTOM, Sér. Pédol. XVII, 3, pp. 195-224.
- VIEILLEFON (J.), 1973 - Rôle du soufre dans la pédogenèse et l'évolution des caractères physico-chimiques dans les sols hydro-morphes tropicaux des régions tropicales. Gley et pseudo-gley.
Trans. Comm. IV-V, Stuttgart, 1971, pp. 103-114.

YAALON (D.H.), 1964 - Airborne salts as an active agent in pedogenic processes.
8th Intern. Soil Sci. Cong. (Bucarest) 5, pp. 997-999.

OFFICE DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE ET TECHNIQUE
OUTRE-MER
SERVICES SCIENTIFIQUES CENTRAUX

P E D O C H I M I E

QUATRIEME PARTIE

LA DYNAMIQUE DES PRINCIPAUX ELEMENTS
ET CONSTITUANTS DANS LES SOLS

II. LE SILICIUM, LE TITANE ET LE ZIRCONIUM

L'ALUMINIUM

LE PHOSPHORE

PAR

P. SEGALEN ET J.C. BRION

1982

Les éléments examinés dans ce volume présentent un certain nombre de caractéristiques communes. Tout d'abord, ils participent à la formation des composés très peu solubles comme certains oxydes (quartz) ou hydroxydes (gibbsite) ou sels (phosphates de fer ou d'aluminium).

Ensuite, ils réagissent souvent très fortement avec certains éléments du sol. C'est le cas de la silice qui réagit très énergiquement avec l'aluminium ou bien les phosphates avec le calcium, le fer ou l'aluminium. Ceci se traduit par une accumulation relative, qui peut être importante, de ces éléments sous diverses formes dans les sols.

Enfin, aucun de ces éléments n'est sensible aux variations du potentiel redox; aussi, une submersion permanente ou temporaire n'a guère d'influence sur leur comportement. Cette propriété les distingue très nettement des éléments qui seront étudiés dans le volume suivant.

Les auteurs sont très reconnaissants à J. BOYER de l'aide qu'il a bien voulu leur apporter dans la rédaction du paragraphe 5 du chapitre 18 sur les ions aluminium.

CHAPITRE 17

LE SILICIUM, LE TITANE ET LE ZIRCONIUM

INTRODUCTION.

LE SILICIUM.

1. QUELQUES DONNEES ESSENTIELLES SUR LE SILICIUM ET LES CONSTITUANTS QUI EN DERIVENT.
2. SOLUBILITE DES DIFFERENTES FORMES DE SILICE.
3. CARACTERISTIQUES DE L'ACIDE SILICIQUE.
4. REACTION DE LA SILICE AVEC DIFFERENTS IONS.
 1. Réaction avec l'aluminium.
 2. Réaction avec le magnésium.
 3. Réaction avec le fer.
5. REACTION DE LA SILICE AVEC DIVERS PRODUITS SOLIDES.
 1. Réaction avec des oxydes et des hydroxydes.
 2. Réaction avec le sol.
 3. Extraction de la silice du sol.
6. LA SILICE DANS LES EAUX ET LES SOLS.
 1. La silice dans les eaux douces.
 2. La silice dans l'eau de mer.
 3. Les formes d'accumulation dans les sols.
 4. La silice dans les plantes.
 5. Les produits siliceux d'origine biologique.
 6. Les produits siliceux d'origine non biologique.
 7. Le devenir de la silice dans quelques sols.
7. CONCLUSIONS.

LE TITANE.

1. RAPPEL DE QUELQUES DONNEES ESSENTIELLES SUR LE TITANE ET LES CONSTITUANTS QUI EN DERIVENT.
2. ORIGINE DU TITANE. PRINCIPAUX CONSTITUANTS.
3. ALTERATION DES MINERAUX TITANIFERES.
4. LE TITANE DANS QUELQUES SOLS.
5. CONCLUSIONS.

LE ZIRCONIUM.

	Si	Ti	Zr
Nombre de masse	28	48	91
Noyau Protons	14	22	40
Neutrons	14	26	51
Couche externe	4	4	4
Valences	4	2,4	2,3,4
Nombre de coordination	4(6)	6	6
Rayon ionique en Å	0,38	0,78	0,8
Rapport ρ	0,3	0,6	0,6
Structure stable	tétraèdre	octaèdre	octaèdre cube

Tableau 17-A : Caractéristiques des éléments Si, Ti, Zr et des ions correspondants.

	Espèce minérale	Système cristallin	Densité	Produit de solubilité
SiO ₂	quartz	rhomboédrique	2,65	10 ⁻⁴
	cristobalite	quadratique	2,3-2,4	10 ^{-3,95}
	tridymite	pseudo-orthorhombique (triclinique)	2,2-2,3	10 ^{-3,76}
3SiO ₂ , H ₂ O	silhydrite	orthorhombique	2,14	
SiO ₂ amorphe	opale "opale du sol"	amorphe	1,5-2,3	10 ^{-2,74} 10 ^{-3,10}

Formes particulières observées dans les sols :
silcrète, opale biogénique (phytolites, diatomites)

Roches susceptibles de laisser des quantités abondantes de silice dans les sols :

grès, quartzites, grauwackes,
meulières,
radiolarites, phtanites, jaspes,
silex, chailles, cherts,
granites, rhyolites,
micaschistes, gneiss, migmatites diverses.

Tableau 17-B : La silice dans les roches et les sols.

QUATRIEME PARTIE

LA DYNAMIQUE DES PRINCIPAUX ELEMENTS ET
CONSTITUANTS DANS LES SOLS

VOLUME II

17. LE SILICIUM, LE TITANE ET LE ZIRCONIUM

18. L'ALUMINIUM.

19. LE PHOSPHORE

INDEX ET BIBLIOGRAPHIE.

INTRODUCTION

Dans ce chapitre vont être étudiés le silicium, le titane et le zirconium. Ces éléments présentent des caractéristiques communes que rappelle leur situation dans le tableau 1-B et dans le tableau 17-A. Toutefois, leur rôle dans les sols est très différent et c'est évidemment le silicium, par ses combinaisons multiples avec l'oxygène et de nombreux métaux, qui est, de loin, le plus important (tableau 17-B) ; il est à l'origine de nombreux constituants du sol (oxydes, minéraux argileux). Le titane, moins abondant mais aussi moins réactif, n'existe que comme oxyde. Le zirconium est assez rare et ses oxydes ne sont, en fait, qu'un résidu.

Les ouvrages et articles concernant la silice sont fort nombreux. On ne citera ici que les auteurs de travaux généraux qui par leur abondante bibliographie permettent d'approfondir un certain nombre de sujets :

WILDING, SMECK et DREES, 1977 in DIXON et WEED; ERHART, 1973 ;
GREENLAND et HAYES, 1978 ; Mc KEAGUE et CLINE, 1963.

Pour aborder le problème des silicrètes, la mise au point de LANGFORD-SMITH, 1978, permet une excellente approche.

LE SILICIUM

1. DONNEES ESSENTIELLES SUR LE SILICIUM ET LES CONSTITUANTS QUI EN DERIVENT.

Les caractéristiques du silicium et de l'ion Si^{4+} , rappelées au tableau 17-A, ont déjà été présentées dans divers chapitres précédents (1).

Dans les sols et les roches, le silicium est présent dans un très grand nombre de constituants primaires et secondaires qu'il est possible de ramener à trois ensembles :

- *Silicates primaires* : péridots, pyroxènes, amphiboles, feldspaths, feldspathoïdes, micas, (voir au chapitre 2) où cet élément, par l'intermédiaire de l'oxygène, est lié à divers métaux comme l'aluminium, le fer, le titane, le magnésium, le calcium, le potassium, le sodium, le manganèse.

- *Silicates secondaires* : minéraux argileux, de structure et de composition différentes des précédents (voir chapitre 2), et dont l'étude est très largement développée dans d'autres enseignements.

- *Oxydes* où le silicium est lié presque exclusivement à l'oxygène (voir chapitre 3). Ceux-ci sont diversement hydratés et leur cristallinité est également très différente ; les métaux énumérés précédemment sont théoriquement absents, mais il en reste toujours une petite quantité, à l'état d'impuretés (cf. Tableau 17-C).

Ces oxydes sont particulièrement importants dans les sols (voir tableau 1-B). Parmi ceux-ci on distinguera :

(1). A propos de la solubilité (Chap. 10), de l'altération (Chap. 14).

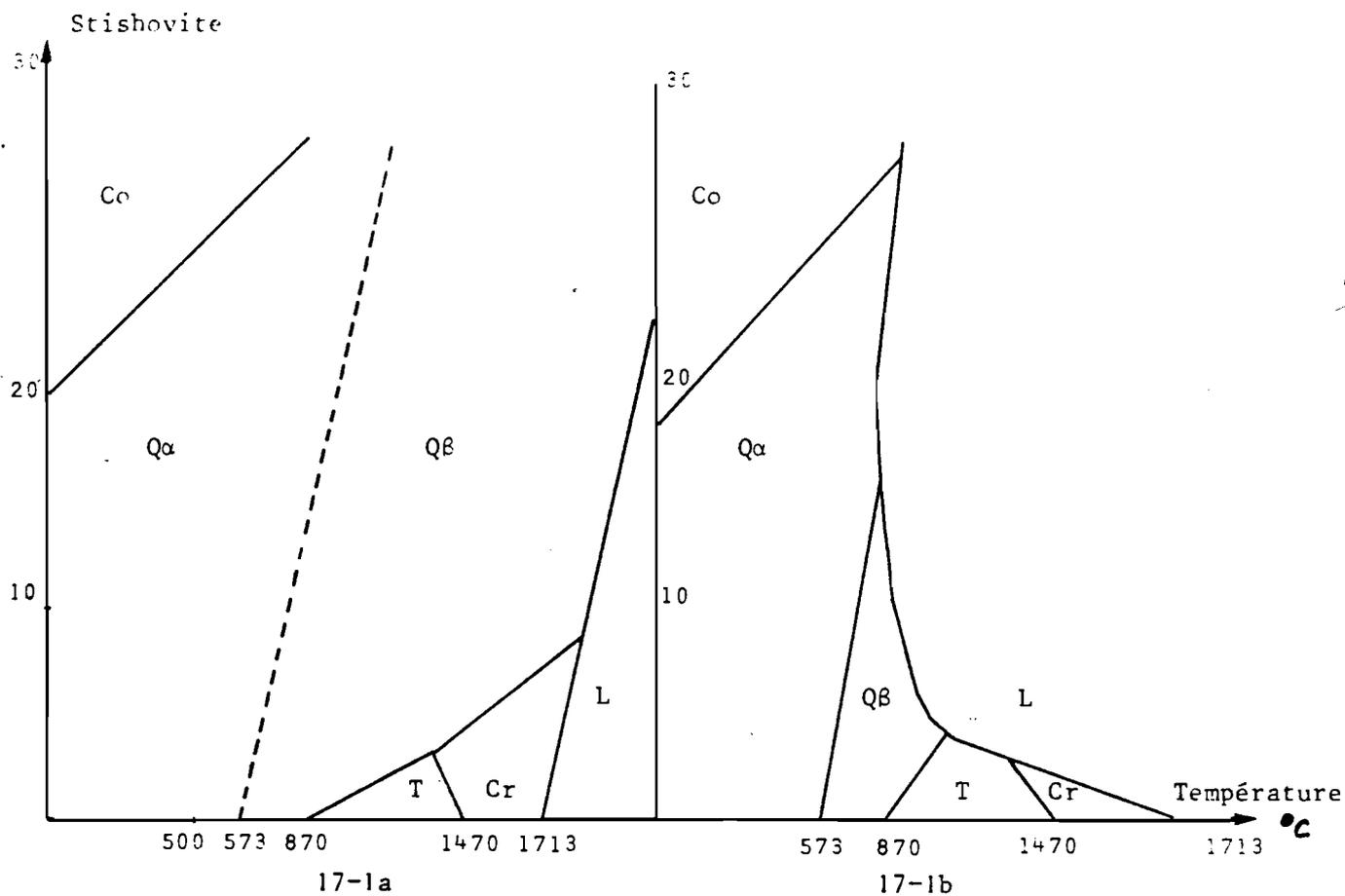


Fig. 17-1 : Diagramme de stabilité des formes cristallisées de la silice.

a - en l'absence d'eau

b - en présence d'eau

Co : Coesite forme de haute pression. A une pression encore plus forte (160 Kb) et une température de 1200 °C, on connaît la stishovite où le silicium est hexacoordonné

Qα et Qβ : Les deux formes de quartz

T : Tridymite

Cr : Cristobalite

L : Silice liquide.

Constituant	Quartz	Tridymite	Opale (d'origine)		
			Géologique	Pédologique	Biologique (plantes)
SiO ₂	> 99,0	88,6-99,0	85,8-96,5	76,4-90,5	82,8-87,2
Al ₂ O ₃	0,009-0,06	0,5-2,7	T-3,2	0,8-4,7	T-0,70
Fe ₂ O ₃	0,001-0,7	T-1,9	0,08-1,85	0,18-1,3	T-0,56
TiO ₂	T à 0,07	0,02-0,86	-	T-0,30	T
CaO	T à 0,14	0,2-0,4	0,09-0,96	T-2,0	T-1,55
MgO	T à 0,16	T-1,2	T-1,48	T-1,72	T-0,50
K ₂ O	-	0,08-0,75	0,75	0,14-0,97	T-0,90
Na ₂ O	-0,04	0,24-0,80	0,18	0,10-3,44	T-0,50
C	-	-	-	0,86	5,98
H ₂ O ⁺	-	-	3,3-9,4	4,26-12,1	3,8-7,6

Tableau 17-C : Composition en % de quelques oxydes de silicium
(d'après WILDING et al, 1977)
(T. = trace)

Les formes amorphes qui portent le nom général d'*opale* avec deux à dix molécules d'eau pour une silice. En fait, il y a une très grande différence entre les formes véritablement amorphes récemment précipitées et celles, plus anciennes, qui tendent vers une organisation cristalline, aussi utilise-t-on, par exemple, les termes de *silice opaline*, d'*opale-tridymite* ou *opale-cristobalite*. Ces formes d'opale résultent de précipitations ou proviennent d'intermédiaires végétaux d'où les noms d'*opale biogénique*, *phytolites* ⁽¹⁾.

Les formes cristallisées qui avec, le quartz, sont de loin les plus importantes car elles sont issues de nombreuses variétés de roches et de précipitations d'origine pédologique. La *calcédoine* est une forme fibreuse du quartz. La *cristobalite* et la *tridymite* sont des formes de *haute température* mais de *basse pression*, issues de roches volcaniques. La *coesite* et la *stishovite* sont des formes de *haute température* et de *haute pression*. Seules les deux premières sont connues dans les sols (figures 17-1a et 17-1b). Il existe également des formes de silice hydratée cristallisées identifiables par leur composition, leur diagramme thermique et leur diagramme X, nommées *silhydrite* et correspondant à la formule $3\text{SiO}_2, \text{H}_2\text{O}$.

Mais le constituant majeur est le quartz α (ou α "low quartz"). C'est à lui qu'il sera fait implicitement référence.

D'après la composition de quelques oxydes de silicium présentée au tableau 17-C, seul le quartz dépasse 99% de SiO_2 ; il peut cependant renfermer des inclusions solides de fer ou de titane ou liquides. Les autres oxydes contiennent parfois également des proportions notables d'impuretés.

La silice, de tous les constituants siliceux du sol, passe, au cours de l'altération, par un intermédiaire unique et obligatoire, l'*acide silicique monomère* H_4SiO_4 (cf. chapitre 14), dont la mise

(1). en anglais : plant opal, biogenic opal.

en solution est une étape particulièrement importante. On étudiera donc dans les paragraphes suivants : (2.) la solubilité des différentes formes de silice, (3.) quelques caractéristiques de l'acide silicique, (4 et 5.) la réactivité de l'acide silicique monomère.

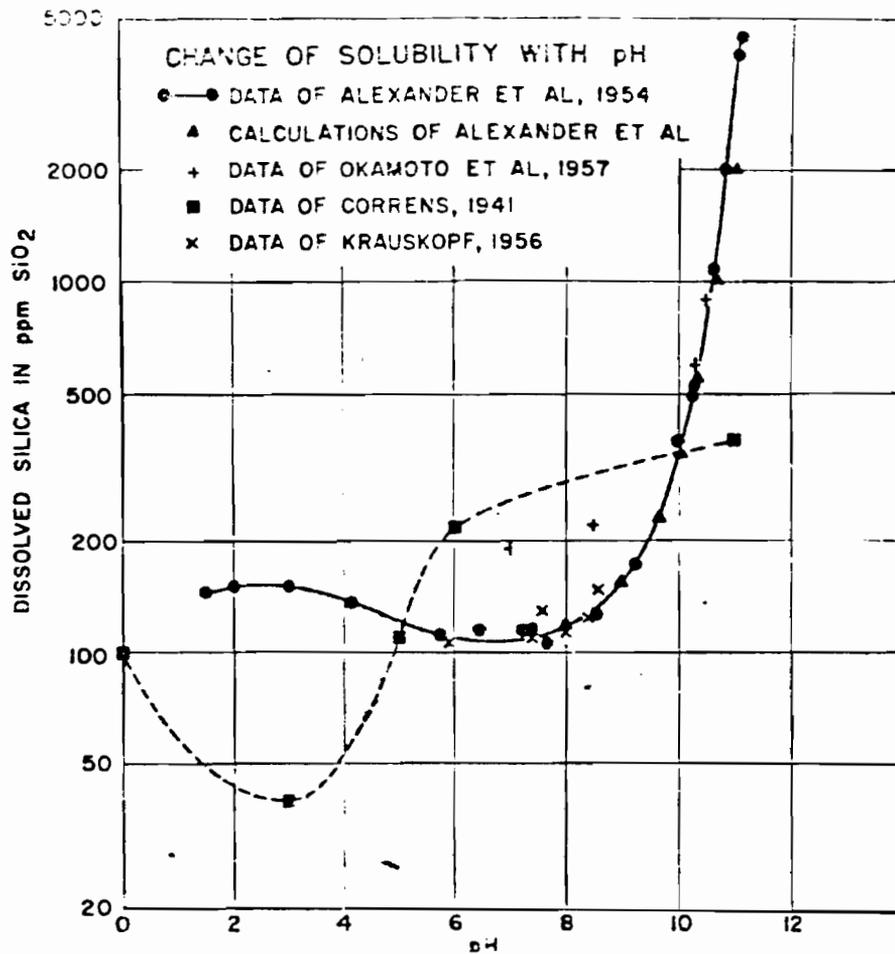


Fig. 17-2 : Variation de la solubilité de la silice en fonction du pH. Les données de CORRENS sont un peu différentes.

2. SOLUBILITE DES DIFFERENTES FORMES DE SILICE.

SOLUBILITE DANS L'EAU DE LA SILICE AMORPHE.

La solubilité de la silice amorphe est un des problèmes essentiels de la pédologie, car, elle permet de comprendre le sort du silicium au cours de l'altération, mais aussi la synthèse des minéraux argileux.

Longtemps, on a considéré la silice comme insoluble et sa présence n'était possible dans les eaux naturelles que sous la forme d'un hydrosol colloïdal. Ce sont KAHLENBERG et LINCOLN qui, en 1898 envisagent, pour la première fois, la présence de cette silice colloïdale et son transfert sous cette forme. Ces auteurs préparent des suspensions à 1250 ppm et constatent qu'elles ont des propriétés colloïdales ; ils estiment qu'à 30 ppm il s'agit encore de suspensions colloïdales. Cette notion concernant le transport de la silice est restée très longtemps en vigueur.

Cependant, dès le début du siècle, on a commencé à envisager une véritable solubilité de la silice ; DIENERT, puis VANDENBULK (1912, 1923, 1924) effectuent les premières mesures ; en 1941, CORRENS en a proposé une estimation très correcte, mais la répartition en fonction du pH n'était pas encore très exacte.

Vers les années 1954-1957, divers chercheurs américains et japonais⁽¹⁾ établissent définitivement que la silice est soluble à 120-140 ppm sous forme d'acide silicique monomère. Ces résultats furent confirmés par des chercheurs soviétiques⁽²⁾. Puis de très nombreux travaux ont été publiés à propos de cette solubilité.

(1). ALEXANDER, HESTON, ILER, 1954 ; KRAUSKPOPF, 1956, 1959 ; OKAMOTO, OKURA, GOTO, 1957 ; (2). KOPEKIN, MIKHAILOV, 1970.

SOLUBILITE, en fonction du pH.

La courbe de solubilité est présentée à la figure 17-2. Elle comprend trois régions distinctes.

a). La première correspond aux pH inférieurs à 10-11. Dans cette zone, la solubilité est à peu près la même, quel que soit le pH. En conséquence, et ceci est très important, dans la plupart des conditions de pédogenèse on retrouve ~~cette constante de solubilité.~~ ^{une} à peu près identique. *et aux concentrations < 130 ppm*

b). Aux mêmes pH, mais à des concentrations supérieures à 130 ppm, il y a début de précipitation, d'agglutination de la silice dissoute.

c). Dans la partie droite de la figure 17-2, aux pH supérieurs à 11, apparaissent des ions siliciques, avec une augmentation très brutale de la solubilité qui dépasse rapidement 5000 ppm.

SOLUBILITE en fonction de la température.

Une augmentation de la température se traduit par une augmentation linéaire de la solubilité (Fig.17-3).

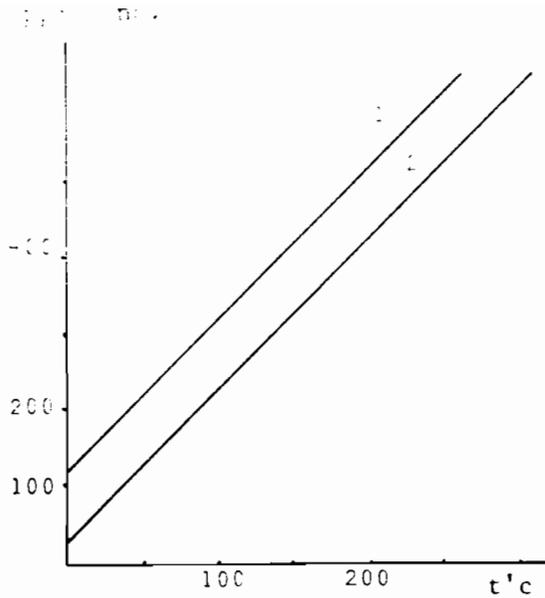
SOLUBILITE en fonction du temps.

Le temps nécessaire pour dissoudre une forme donnée de silice varie de manière importante suivant la nature de celle-ci. Les formes amorphes sont dissoutes rapidement tandis que les formes cristallisées nécessitent ~~un certain~~ ^{plus de} temps (Fig.17-4), une quarantaine de jours.

SOLUBILITE DANS LES SOLUTIONS SALINES.

Une première série de mesures a été effectuée par MARSHALL⁽¹⁾ à l'aide du nitrate de sodium à des concentrations de 0 à 6 M et des températures de 15° à 300°C. Il estime que le comportement de la silice en présence de chlorure de sodium doit être assez voisin. A 25°C et 6 M, la solubilité de la silice est réduite de 60% ; à 300°C

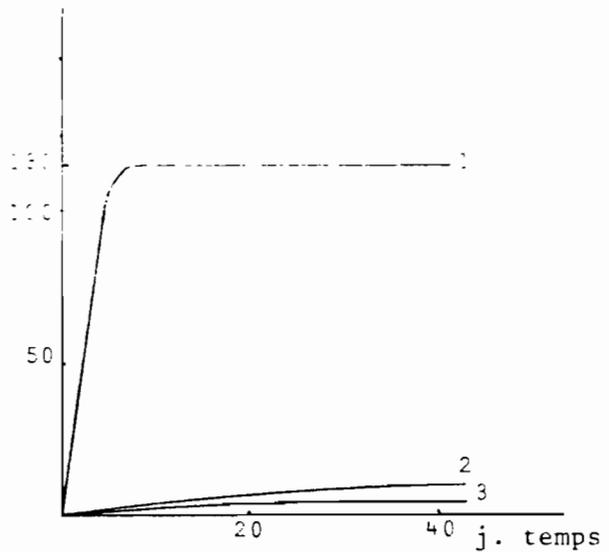
(1). MARSHALL, 1980.



1. Silice amorphe
2. Quartz

Fig. 17-3

Solubilité de deux formes de silice en fonction de la température.



1. Silice amorphe
2. Cristobalite
3. Quartz

Fig. 17-4

Solubilité en fonction du temps.

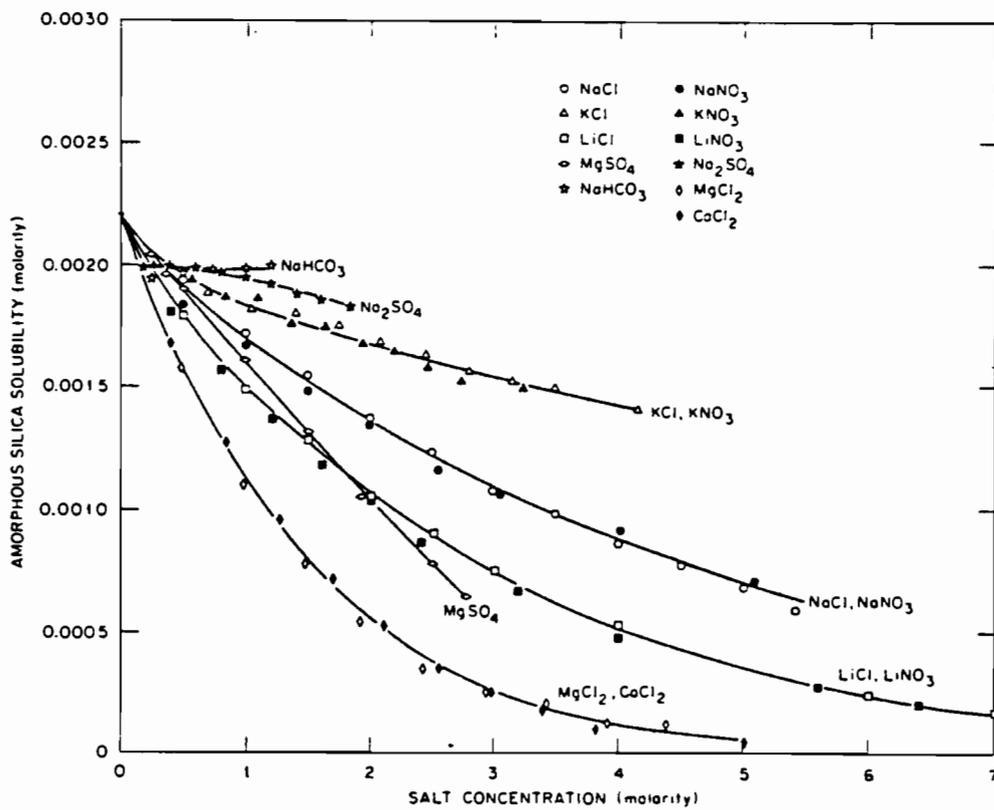


Fig. 17-5 : Solubilité de la silice amorphe à 25 C en présence de diverses solutions salines.

MARSHALL, WARAKOMSKI 1980

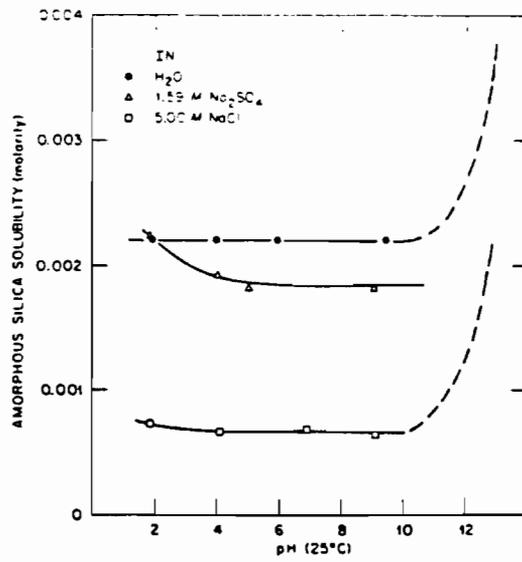


Fig.17-6 : Effet du pH sur la solubilité de la silice amorphe dans diverses solutions salines.

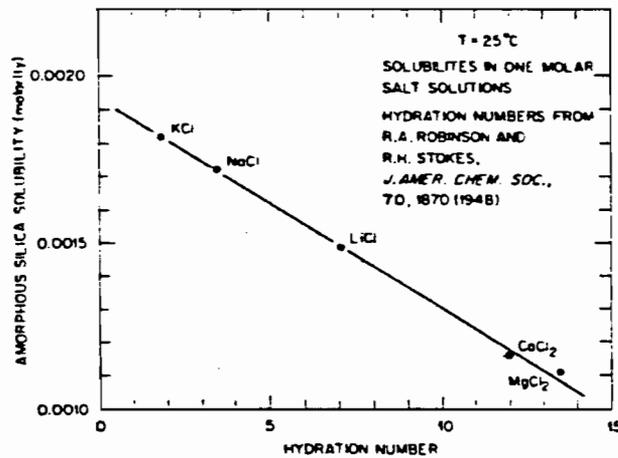


Fig. 17-7 : Influence du nombre d'hydratation d'un ion sur la solubilité de la silice amorphe.

et 6 M, la solubilité est réduite de 27% seulement. MARSHALL et WARAKOMSKI (1980) étudient la solubilité de la silice dans d'autres solutions salines à 15°C et à des concentrations allant de 0 à saturation. Ces auteurs obtiennent les résultats suivants :

a). Tous les sels provoquent une diminution de la solubilité, mais l'importance de cette diminution est très différente (Fig.17-5).

b). Le bicarbonate et le sulfate de sodium n'ont qu'une faible influence.

c). Les sels de potassium ont une influence modérée.

d). Le chlorure de sodium et le nitrate de sodium ont une action bien supérieure.

e). Les sels de lithium, magnésium et calcium ont une action très élevée.

Si l'on examine l'effet du pH sur la solubilité, en présence de divers sels, on constate que, comme pour l'eau pure, sans sels, il est très limité au-dessous de 10 (Fig.17-6).

Une des causes de l'effet dépressif sur la solubilité de la silice apparaît être l'hydratation des cations ajoutés. En effet, on observe une très bonne corrélation de la solubilité avec le nombre d'hydratation des ions (Fig.17-7).

D'autres travaux de WILLEY⁽¹⁾, étudiant la solubilité de la silice amorphe dans l'eau de mer en fonction du temps, permettent de constater, au bout de quelques mois, une diminution de cette solubilité de 20% et de la surface spécifique de 50%.

ELGAWHARY et LINDSAY⁽²⁾ étudiant la solubilité de la silice amorphe dans une solution 0,02 M de chlorure de calcium constatent une diminution de l'ordre de 25% ; l'équilibre est atteint au bout d'une dizaine de jours.

(1). WILLEY, 1980 ; (2). ELGAWHARY et LINDSAY, 1972.

Les résultats de MARSHALL et al, étendus à la géochimie et à la pédochimie sont particulièrement intéressants ; d'après ces auteurs :

a). Les variations de pH (entre 2 et 10) ne modifient pas la solubilité de la silice en présence de sels.

b). La présence de bicarbonate, sulfate de sodium ou chlorure ou nitrate de potassium, ne modifient pas de manière significative la solubilité de la silice. Par contre, tous les autres sels ont un effet dépressif sur cette solubilité. Par conséquent, dans les sols salins où domine le chlorure de sodium, la solubilité de la silice sera fortement modifiée, tandis que, dans les sols à bicarbonate de sodium, elle sera maintenue:

SOLUBILITE DES FORMES CRISTALLISEES dans l'eau pure.

La mesure de la solubilité des formes cristallisées, et en particulier celle du quartz a longtemps été une opération délicate ; en effet, en raison de la très grande solidité des liaisons Si-O-Si, la dissolution est peu facile à réaliser. La solubilité à la température standard est faible : 3 à 10 ppm, suivant les auteurs. Les mesures les plus récentes sont celles de SIEVER⁽¹⁾, qui extrapole des résultats obtenus à haute température et obtient à 25°C la valeur de 10,8 ppm de SiO₂ ou $1,8 \cdot 10^{-4}M$.

La comparaison du comportement du quartz avec celui de la silice amorphe est présentée sur les figures 17-3, 4 et surtout la figure 17-9 où la concentration de la silice est exprimée en logarithmes. Celle-ci montre la différence de solubilité du quartz en fonction de la température.

La solubilité très faible du quartz à la température ordinaire a deux conséquences dans le domaine de la pédogenèse : tout d'abord, il peut être considéré comme "résistant à l'altération", ce qui est vrai si le temps n'est pas très long, mais ne l'est plus si l'on

(1). SIEVER, 1962.

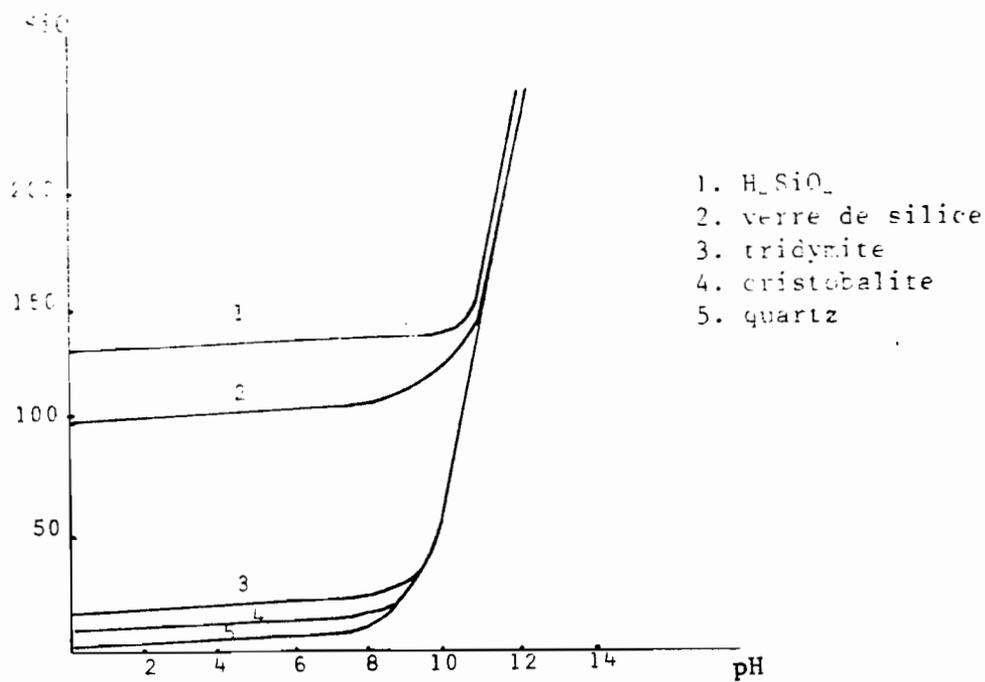


Fig.17-8 : Solubilité de quelques formes de silice. en fonction du pH

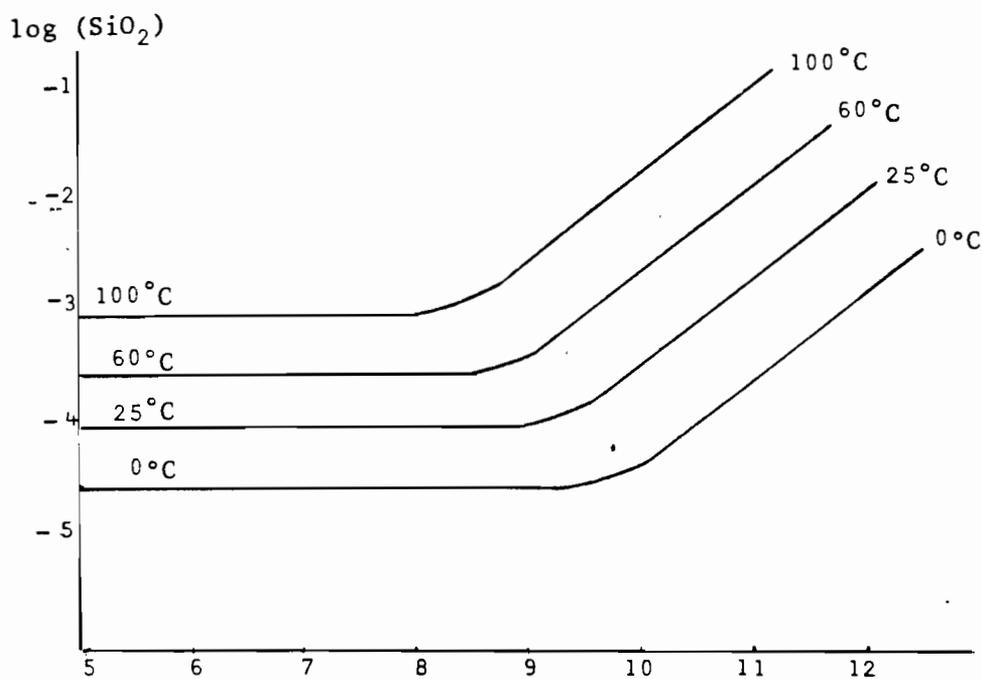
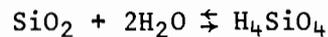


Fig.17-9 : Solubilité du quartz en fonction de la température (FRITZ et TARDY, 1973).

compte en ères géologiques. Ensuite, la silice du quartz interviendra difficilement dans les réactions où celle-ci doit être fournie par ce minéral. La figure 17-8 montre la solubilité du quartz en fonction du pH comparée à celle de diverses formes de silice.

L'application de la loi d'action de masse à l'équation générale :



permet de calculer les constantes d'équilibre correspondant aux diverses formes de silice.

$$K_e = \frac{[\text{H}_4\text{SiO}_4]}{[\text{SiO}_2][\text{H}_2\text{O}]^2}$$

En tenant compte d'une activité égale à 1 pour H_2O et SiO_2 , les produits de solubilité varient de 10^{-4} pour le quartz à $10^{-2,74}$ pour la silice amorphe (cf. tableau 17-B). La valeur $10^{-3,1}$, obtenue pour la silice du sol indique l'existence de formes très proches de la silice amorphe. Ces résultats sont particulièrement importants et seront utilisés chaque fois qu'il sera question de problèmes relatifs à la solubilité des formes usuelles de la silice.

3. CARACTERISTIQUES DE L'ACIDE SILICIQUE.

OBTENTION DE L'ACIDE SILICIQUE MONOMERE.

L'*acide silicique monomère* peut être obtenu de manière simple en mettant en contact de la silice amorphe pure dans de l'eau. Lorsque la solution est saturée, on obtient une solution de 0,010 à 0,012% de silice (SiO_2). C'est en étudiant la réaction de cette silice avec l'acide molybdique et l'abaissement du point de congélation, que DIENERT et VANDENBULCKE puis ALEXANDER et al, ont confirmé l'existence en solution de cet acide silicique monomère.

On peut également obtenir un acide monomère en ajoutant un acide à une solution diluée de silicate de sodium et en maintenant le milieu légèrement acide.

L'olivine dissoute dans de l'acide chlorhydrique normal fournit également de l'acide silicique monomère, en solution sursaturée à 0,04% en SiO_2 . En effet, les structures où les tétraèdres ne sont pas liés, donnent directement de l'acide silicique monomère.

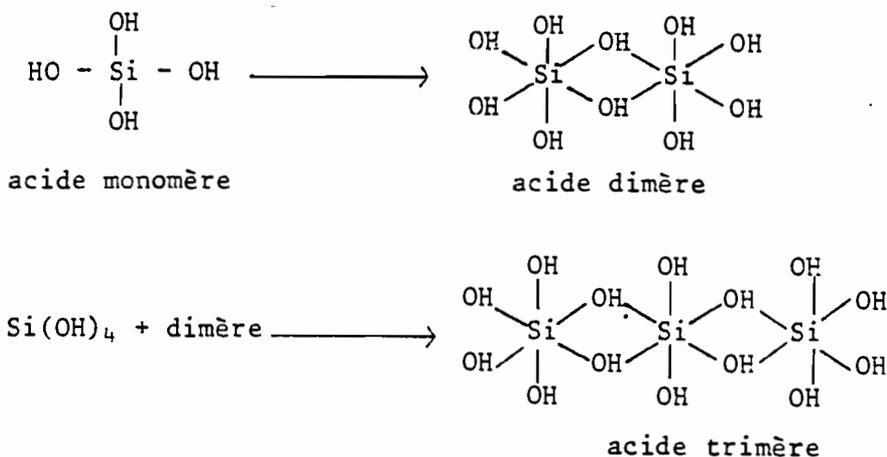
Il est admis que dans les sols, au cours des réactions d'hydrolyse des silicates primaires, il y a formation d'acide monomère en solution sous-saturée ; celui-ci peut alors quitter le profil. Il en est de même dans les eaux des rivières où il y a toujours une très forte sous-saturation (10 à 60 ppm) au lieu des 120 ppm possibles.

POLYMERISATION DE L'ACIDE SILICIQUE.

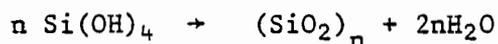
La polymérisation, accompagnée de déshydratation, conduit à la formation d'acide silicique dimère, puis à des polymères de plus en plus compliqués à nombre d'atomes de silicium croissant.

L'*opale A* est le premier produit formé ; il est à peu près complètement désordonné. Il évolue en un produit mieux ordonné comme la *porcellanite* ou *opale CT*, puis en *calcédoine* et enfin en *quartz cristallisé*. On pourrait obtenir suivant les conditions de température et de pression d'autres substances, comme la *tridymite* ou la *cristobalite*. Les figures 17-1a et 17-1b précisent les domaines de stabilité de ces minéraux où les conditions de genèse sont présentées pour la compréhension de la formation possible de ces substances ; en fait, ces conditions de pression et de température ne sont pas rencontrées dans les sols, et la présence des produits correspondants ne résulte que d'un héritage.

La polymérisation implique la condensation de groupements *silanol* (SiOH) pour former des liaisons *siloxane* (Si-O-Si). Il y a formation d'un composé d'addition où le silicium est hexacoordonné.



La poursuite de la polymérisation peut se traduire par une déshydratation telle que :

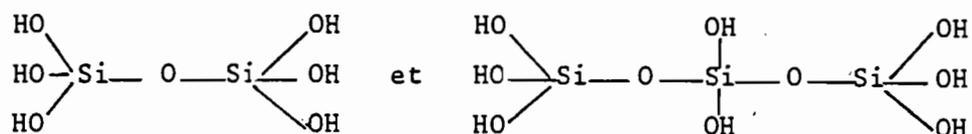


Pour CARMAN (1940)⁽¹⁾, la condensation des acides siliciques se produit par l'apparition de masses sphériques à l'intérieur desquelles existent uniquement des liaisons siloxaniques, tandis qu'à

(1). cité par ILER, 1955.

l'extérieur apparaissent les hydroxydes (Fig.17-10).

La présence d'une petite quantité d'hydroxyde de sodium (1 partie de NaOH stabilise 500 parties de SiO₂) maintient la stabilité du "sol" colloïdal de silice. L'évolution de la polymérisation conduit alors à des produits ayant la configuration suivante :

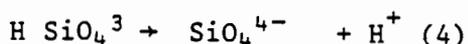
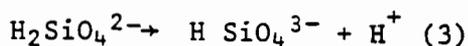
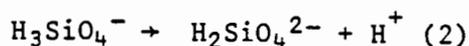


A partir de l'acide silicique monomère on obtient des particules colloïdales ("sol") qui peuvent se concentrer pour former un gel.

En vieillissant, la solubilité et la surface spécifique des particules colloïdales diminuent respectivement de 20% à 50%. Ces expériences se sont étendues sur plusieurs mois et l'explication proposée est une modification de la surface des particules qui deviendrait plus lisse.

DISSOLUTION DE L'ACIDE SILICIQUE.

VOLOSOV et al⁽¹⁾ proposent les réactions suivantes :



La coordinence 4 est maintenue. Pour les alcalinités très fortes, on suppose l'existence de $[\text{Si}(\text{OH})_6]^{2-}$ analogue à $[\text{Si F}_6]^{2-}$ où le silicium devient hexacoordonné.

(1). VOLOSOV et al, 1973.

Jusqu'à pH 7, H_4SiO_4 se maintient à l'état moléculaire. A partir de pH 8, on observe un début de dissociation. Entre pH 10 et 11, la réaction (1) est complète et au-dessus de pH 12, ce sont les réactions (2), (3) et (4) qui prévalent.

L'ESTIMATION DE LA SILICE est effectuée traditionnellement par gravimétrie, pesée de la silice "insolubilisée", après séparation des cations habituels du sol (Fe^{3+} , Al^{3+}) par l'ammoniaque. Cette technique s'applique généralement lorsqu'il y a de grosses quantités de silice.

On peut également faire appel à des techniques volumétriques, après précipitation d'un silicomolybdate de quinoléine.

Mais la technique la plus usuelle est la colorimétrie à l'aide de molybdate d'ammonium.

On peut se référer aux articles et ouvrages de MISHLAYEVA et KRAZNOSCHEKOV, 1974 ; KING, STACEY et HOLT, 1955 ; FOSTER, 1953.

4. REACTIONS DE LA SILICE AVEC DIFFERENTS IONS.

L'étude de la mise en solution de plusieurs formes de silice : (silice amorphe et cristallisée), montre que cette solubilité passe par l'intermédiaire de l'acide silicique monomère, dans les conditions naturelles, les solutions étant très rarement à un seul constituant, la silice risque fort de se trouver en présence d'autres éléments : aluminium, magnésium, fer, pour les plus probables, accompagnés ou non d'alcalins et d'autres alcalino-terreux. L'étude de quelques réactions de la silice avec ces éléments, au laboratoire, permet de se rendre compte très rapidement de ce qui n'est plus en solution ; celles observées dans les conditions naturelles permettent, au contraire, de réaliser ce qui est apparu. Il peut toujours exister un hiatus entre les deux modes de réaction, qu'il n'est pas toujours facile de combler, car les conditions de temps sont loin d'être comparables.

1. Réaction avec l'aluminium.

Cette réaction de la silice avec l'aluminium est particulièrement importante, car ce métal, l'un des plus abondants de l'écorce terrestre, est libéré en quantité considérable, par altération des minéraux primaires. De plus, les silicates d'aluminium hydratés sont les constituants les plus courants des sols. Différents auteurs ont étudié l'action de l'acide silicique sur les ions Al^{3+} :

a). *Travaux OKAMOTO et al*⁽¹⁾. A partir d'une solution d'acide silicique monomère à 45 ppm (donc fortement sous-saturée par rapport à la silice amorphe) et d'une solution d'ion Al^{3+} à 1 ppm, et après avoir ajusté le pH à des valeurs diverses au moyen d'hydroxyde de sodium, ces auteurs mesurent la quantité de silice restant en solution.

(1). OKAMOTO, OKURA et GOTO, 1957.

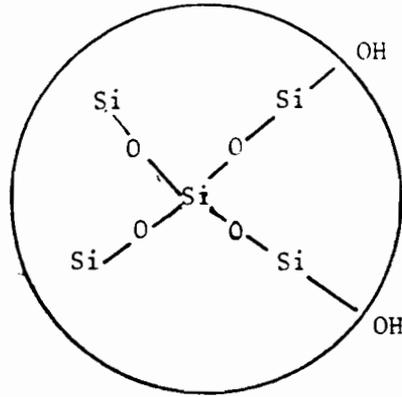


Fig.17-10 : Particule de silice colloïdale -
groupements siloxane à l'intérieur,
silanol à l'extérieur (CARMAN, 1940)

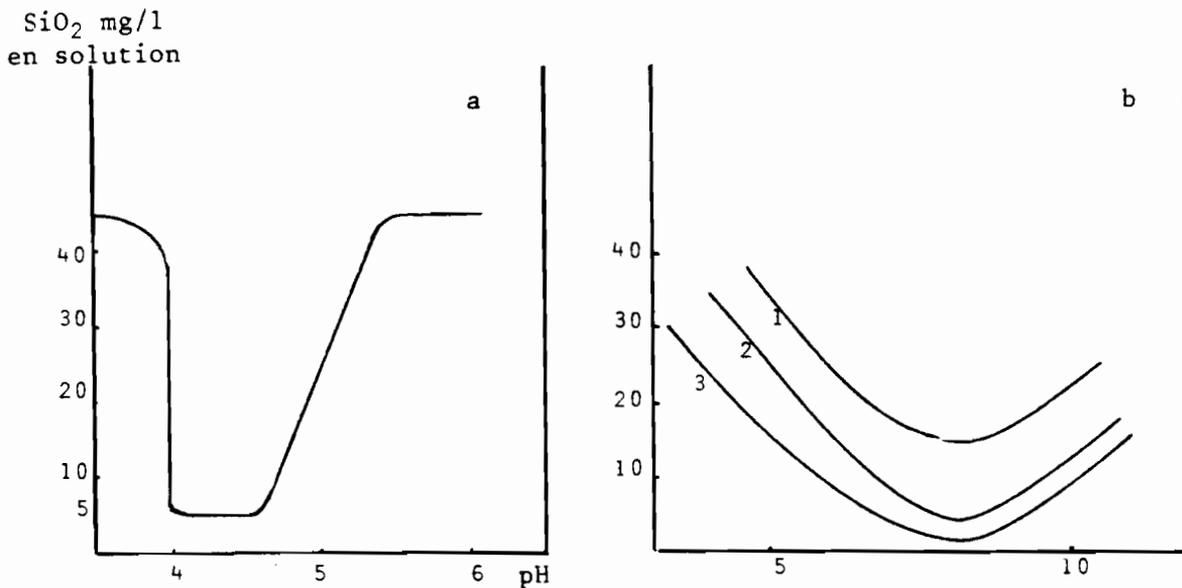


Fig. 17-11a : Silice restant en solution avec une solution de 1 ppm d'Al

Fig. 17-11b : Silice restant en solution avec des solutions :

1. 20 ppm d'Al
2. 50 ppm d'Al
3. 100 ppm d'Al

(OKAMURA et al, 1957)

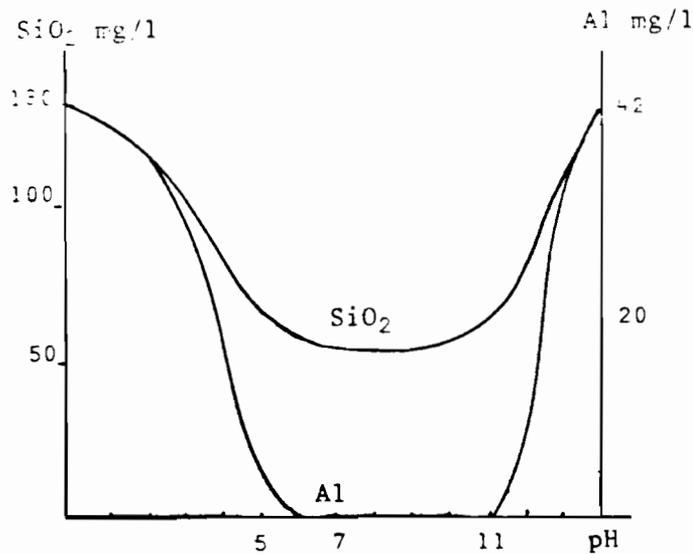


Fig.17-12 : Silice et aluminium restant en solution après contact de silice et aluminium à différents pH (SIFPERT et WEY, 1972)

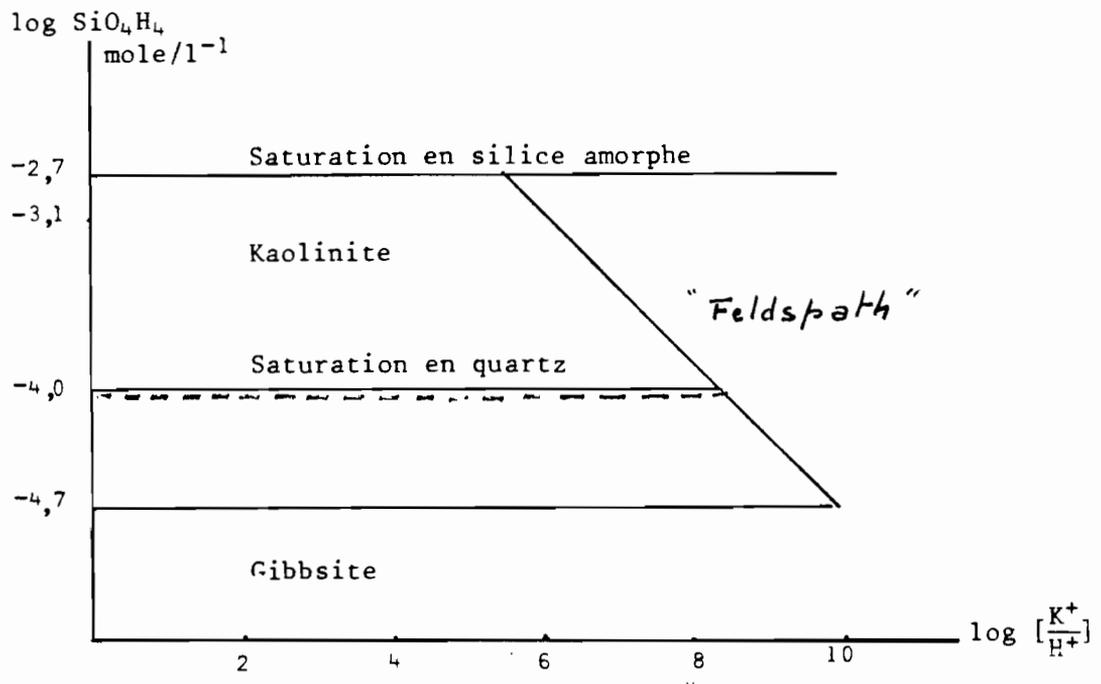


Fig.17-13 : Diagramme de stabilité silice-kaolinite-gibbsite

Ils constatent qu'entre pH 4 et 5, seulement 5 ppm de silice (sur 45) demeurent solubles (Fig.17-11a). Une augmentation de la concentration en aluminium, décale les courbes vers les pH alcalins (Fig.17-11b).

b). *Travaux de WEY et SIFFERT*⁽¹⁾. Ces auteurs introduisent, dans un tube plastique une solution saturée à 130 ppm de SiO₂, puis ils ajoutent ~~du sel~~ d'aluminium sous forme de sulfate ou d'aluminate de sodium à 42 ppm. Le pH est ajusté à l'aide d'un acide ou d'une base 0,1N. On laisse reposer une nuit et l'on dose la silice et l'aluminium restant en solution. On constate que (Fig.17-12) :

- aux pH très acides ou très basiques, Si et Al restent en solution,
- entre pH 5 et 11, tout l'aluminium est précipité avec plus de la moitié de la silice. Il y a alors formation d'un produit aluminosiliceux amorphe sans constitution définie, que l'on considère comme le point de départ de minéraux argileux.

c). *Travaux de PEDRO et LUBIN*⁽²⁾. Ces auteurs préparent des coprecipités de silice et d'alumine à partir de solutions de silice et chlorure d'aluminium dans des rapports SiO₂/Al₂O₃ de 1 à 6.

Ces produits ont un pourcentage d'aluminium tétraédrique qui croît en même temps que la teneur en silice et en ions basiques. Si on les lessive abondamment par de l'eau chaude, on constate :

- une rupture complète des liaisons Si-O-Al
- l'enlèvement de la silice.
- le passage de l'alumine de l'état tétra-coordonné ~~à~~ hexacoordonné.
- la formation d'hydroxydes : la boehmite dans le cas d'eau pure, la gibbsite dans le cas d'eau carbonique.

Une simple macération du produit aluminosilicique ne se traduit par aucun changement.

(1). WEY et SIFFERT, 1962 ; SIFFERT, 1962 ; (2). PEDRO et LUBIN, 1968.

d). A Louvain (Belgique), de nombreux travaux sur les produits silico-alumineux ont été effectués par J.J. FRIPIAT et ses collaborateurs.⁽⁴⁾ Des solutions de silice et d'aluminium sont mises en présence dans des conditions variées, et les produits obtenus ont des compositions, des CEC, des surfaces spécifiques différentes. Plusieurs modèles de silico-alumines ont été proposés par ces auteurs.

e). Bien des chercheurs se sont efforcés de préparer des silico-alumines, au cours d'études sur les allophanes. L'objectif n'était pas d'obtenir des produits cristallisés, mais au contraire des produits amorphes.

Tous ces produits sont considérés comme des précurseurs des minéraux argileux. A propos de la synthèse de la kaolinite, CLOOS et al⁽¹⁾ opèrent en milieu acide, désionisé, tandis que LINARES et al⁽²⁾ en présence d'acide fulvique. Mais, quelle que soit la voie choisie, l'objectif est toujours difficile à atteindre. RAYNER⁽³⁾ a essayé d'évaluer le temps nécessaire pour arriver au résultat et obtenu des chiffres qui s'évaluent en centaines ou dizaines de milliers d'années.

Dans la recherche des minéraux argileux 2/1 de meilleurs résultats ont été obtenus par CAILLERE, HENIN et al⁽⁴⁾, en opérant en milieu neutre ou alcalin et en présence d'ions étrangers.

DIAGRAMME D'EQUILIBRE ENTRE LA SILICE ET DIVERS SILICATES D'ALUMINE.

De nombreux auteurs ont présenté de tels diagrammes⁽⁵⁾. On peut y distinguer plusieurs parties (Fig.17-13).

- Au-dessus de $\log [H_4SiO_4] = -2,7$, la silice précipite sous forme amorphe, pas de réaction avec l'aluminium.

(1). CLOOS, LEONARD, MOREAU, HERBILLON et FRIPIAT, 1969 ; GASTUCHE, FRIPIAT, de KIMPE, 1962 ; (2). LINARES et HUERTAS, 1971 ; (3). RAYNER, 1962 ; (4). CAILLERE et HENIN, 1962, 1963 ; CAILLERE, HENIN, ESQUEVIN, 1955, 1959 ; (5). WOLLAST, 1961, 1967 ; DEKEYSER, 1964 ; GARRELS et CHRIST, 1967 ; SWINDALE et UEHARA, 1966 ; KITTRICK, 1969 ; FAUCK et MILLOT, 1973.

- Entre $\log [H_4SiO_4]$ -2,7 et -4,0, l'acide silicique monomère est stable ; il peut provenir de la dissolution de silice amorphe ; il peut contribuer à la formation de kaolinite.

- Entre $\log [H_4SiO_4]$ -4,0 et -4,7, l'acide silicique est fourni par la silice amorphe ou par le quartz ; la kaolinite peut être formée.

- Au-dessous de $\log [H_4SiO_4]$ -4,7, la quantité de silice disponible devient trop faible pour former de la kaolinite, seule la gibbsite subsiste.

A la partie droite du graphique, les teneurs en cations deviennent importantes. L'existence de différents silicates (minéraux argileux 2/1, feldspaths) est possible.

De cet ensemble de résultats, on peut tirer les conclusions suivantes, en ce qui concerne la pédogenèse :

1. La silice réagit très rapidement en solution avec l'ion aluminium. Le produit obtenu immédiatement est un gel alumino-siliceux encore mal connu et dont on suppose qu'il va évoluer vers les minéraux argileux. La stabilité de ce gel n'apparaît pourtant pas très grande, car, au laboratoire, un lessivage par une eau chaude et abondante suffit pour le détruire.

2. En milieu acide, pauvre en cations, ce gel évolue vers la kaolinite, présente en abondance dans la nature. Cette évolution est lente et/ou favorisée par des catalyseurs organiques comme les acides fulviques.

3. En milieu neutre ou alcalin, riche en cations, l'évolution est en faveur des minéraux argileux 2/1, ou en lattes, à structure complexe.

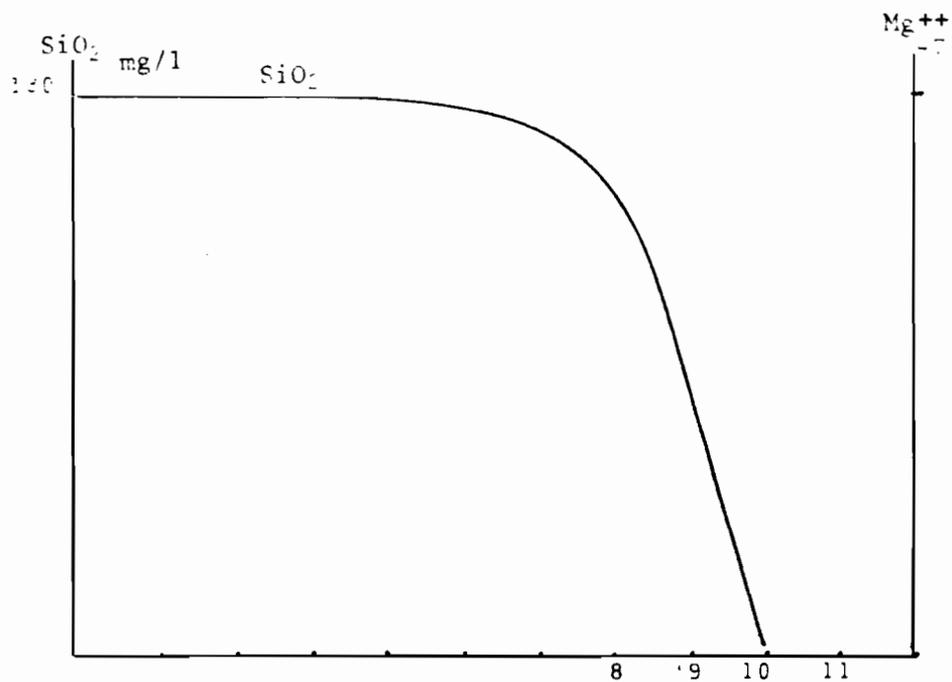


Fig.17-14 : Solubilité de la silice en présence d'ions magnésium

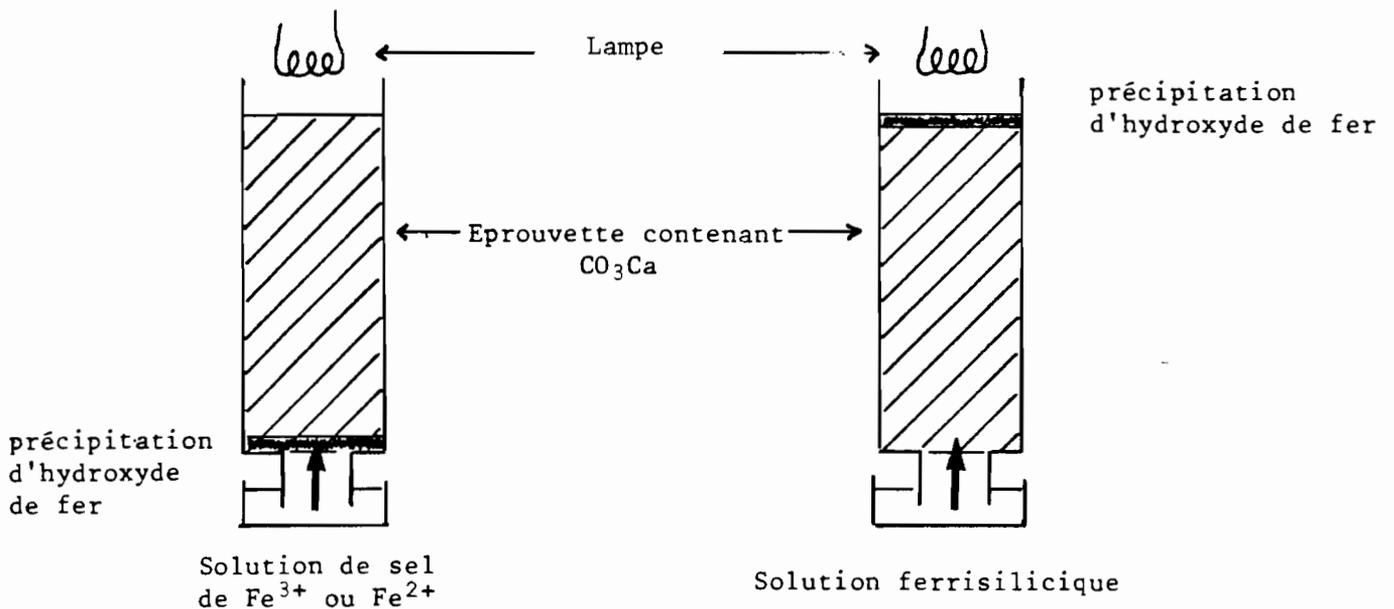


Fig.17-15 : Le chauffage par une forte lampe provoque la précipitation d'un hydroxyde de fer

- à la base de l'éprouvette de carbonate de calcium dans le cas d'une solution d'un sel ferrique.
- au sommet de l'éprouvette de carbonate de calcium dans le cas d'une solution ferrisilicique.

4. Si la solution est très concentrée en silice, pour différentes raisons comme un climat aride ou l'absence complète d'ion susceptible de réagir, on aboutit à la précipitation d'une forme de silice (de l'opale au quartz).

5. Si la solution est très diluée et la teneur en silice très faible (moins de 1,25 ppm), la gibbsite peut alors précipiter. Au laboratoire, la présence de gaz carbonique favorise la formation de cet hydroxyde tandis que la boehmite apparaît en son absence.

2. Réaction avec le magnésium.

WEY et SIFFERT⁽¹⁾ ont mis en présence une solution saturée en silice monomère avec une solution d'ions magnésium, dans des conditions analogues à celles réalisées avec l'aluminium. Ils ont obtenu la courbe présentée à la Fig.17-14. La silice est totalement précipitée à partir de pH 10 sous forme de gel silico-magnésien. On peut considérer ces complexes comme les précurseurs des minéraux argileux magnésiens 2/1 ou en lattes. Ceux-ci doivent donc se former uniquement en milieu alcalin, et non neutre ou acide comme c'est le cas pour la kaolinite.

L'application de ce type de résultat aux conditions naturelles indique qu'on ne doit pas s'attendre à voir se former dans les milieux acides ou neutres, bien drainés, de silicates de magnésium. Ceux-ci sont en effet très peu fréquents et/ou fugaces. Par contre, dans le cas de drainage médiocre, à pH alcalin, en présence de sels divers, il y a formation de silicates complexes de magnésium de type palygorskite.

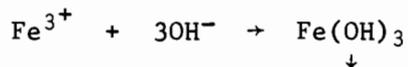
(1). WEY et SIFFERT, 1962 ; SIFFERT, 1962.

3. Réaction avec le fer.

Cette réaction a été étudiée par divers chercheurs qui ont tenté de mettre en évidence la formation de complexes silice-fer. Trois zones ont ainsi été repérées, en fonction des proportions silice/fer : $\text{SiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3 > 3$ $\text{SiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 0,5 à 2 et $\text{SiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 0,04 à 0,2.

a). Les expériences de DEMOLON et BASTISSE⁽¹⁾ puis BASTISSE⁽²⁾ ont consisté à faire réagir de fortes quantités de silice sur l'^{hyd}oxyde de fer ferrique.

Une solution de silicate de sodium est ajoutée à une solution de chlorure ferrique. La première se comporte d'abord comme une base et l'hydroxyde ferrique précipite.



Si l'on ajoute un excès de silicate de sodium, il y a redissolution de l'hydroxyde avec formation d'un complexe ferri-silicique dont la formule peut être envisagée comme suit :



Ce complexe est susceptible de traverser une éprouvette contenant du calcaire broyé, ce qui n'est pas réalisable par une solution de sel ferrique (ou ferreux) (cf. Fig.17-15).

Dans ce cas, DEMOLON et BASTISSE ont fait appel à des concentrations très élevées en silice et en fer ($\text{SiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3 > 3$), alors que d'autres auteurs ont utilisé des concentrations plus faibles.

(1). DEMOLON et BASTISSE, 1938, 1944 ; (2). BASTISSE, 1964.

b). TRICHET (1963) met en présence des solutions de silicate de sodium à 10 gl^{-1} avec des solutions de fer à $1,6 \text{ gl}^{-1}$. Il obtient, après plusieurs mois, la formation des complexes ferri-siliciques. Plus la quantité de silice ajoutée est élevée et plus le rapport $\text{SiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ du produit est élevé. L'auteur estime qu'il y a formation d'une liaison de type Si-O-Fe-OH . La migration dans ce cas est nulle.

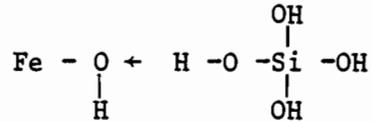
TRAN VINH AN et HERBILLON (1966) préparent des coprécipités silico-ferriques en introduisant une solution de chlorure ferrique goutte à goutte dans une solution de silicate de sodium. Le précipité est amené à pH 8,0 vieilli et dialysé à 40° . La surface spécifique varie de 130 à $350 \text{ m}^2/\text{g}$ et la CEC de 2 à 8 mé/100g. Le diagramme X est celui d'un produit amorphe. Le diagramme IR indique une liaison Si-O-Fe . Il n'y a pas formation de complexe soluble.

PEDRO et MELFI (1970) préparent des gels silico-ferriques avec des rapports $\text{SiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ de 0,8 à 1,0 et 1,3 par précipitation à froid à pH 7,0 à partir de solutions de silicate de sodium et chlorure ferrique. Les gels obtenus présentent une CEC mesurée à l'acétate de potassium de 66,5 88,2 et 125 mé/100g ^{de une surface spécifique de 251,346 de $300 \text{ m}^2/\text{g}$,} (mesurée par adsorption de butane).

Ces produits sont lessivés à l'eau en soxhlet à 65° sous un débit de 3,5 l/jour environ. Avec de l'eau pure ou de l'eau chargée de gaz carbonique, le départ de silice est très rapide et le fer cristallise en hématite.

Si le lessivage est effectué avec une eau chargée en silice (200 mg/l), le gel silico-ferrique n'est pas modifié sensiblement, en dehors d'une légère fixation de silice. Le produit n'est pas mis en solution ; il n'y a pas de formation de complexe silico-ferrique soluble.

Le complexe solide obtenu n'est qu'un produit d'addition.



où existent des ponts hydrogène avec une simple adsorption superficielle.

c). En 1955, CAILLERE et al⁽¹⁾ ont pu obtenir la synthèse de silicates ferrifères, mais en partant de solutions très diluées. A des pH supérieurs à 8,0, des nontronites ont été obtenues ; entre pH 6,0 et 8,0 c'est un mélange de silicates et d'hydroxydes ; à pH inférieur à 6,0, ce sont seulement des oxydes et hydroxydes.

Cet ensemble de résultats montre que dans les domaines envisagés : 1) En cas de fortes concentrations, et une dominance très forte de silice, on arrive à former un complexe ferri-silicique soluble, mais ces conditions sont très loin de celles du milieu naturel. 2) En cas de quantités de silice moins importantes, et de rapport $\text{SiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ plus faible, on obtient un produit ferri-silicique solide et pas de complexe soluble. Ce produit est amorphe, de haute surface spécifique. Il apparaît instable et facilement détruit par un lessivage énergétique pour ne laisser que de l'hématite. 3) En cas de solution très diluée on peut aboutir à la synthèse de silicates ferriques de type nontronite.

Par conséquent, et c'est ainsi que l'on se rapproche le plus des conditions naturelles : en milieu acide et en solution très diluée, le fer est immobilisé sous forme d'oxyde et la silice éliminée, tandis que, en milieu alcalin, on peut synthétiser des silicates.

(1). CAILLERE, HENIN, ESQUEVIN, 1955.

5. REACTION DE LA SILICE AVEC DIVERS PRODUITS SOLIDES.

Dans la série d'essais de réactions de la silice avec des produits solides, on peut envisager cette réaction d'une part avec divers oxydes et hydroxydes, d'autre part avec le sol lui-même.

1. Réaction avec des oxydes et hydroxydes.

Réactions avec *produits alumineux*. Au cours des tentatives de synthèse de minéraux kaolinitiques, on a essayé de fixer de la silice monomère sur des produits alumineux solides. GASTUCHE et HERBILLON⁽¹⁾ se sont servi de formes dites pré-gibbsitiques mais sans succès. ✓ OBERLIN⁽²⁾ et COUTY⁽³⁾ ont utilisé de la *pseudo-boehmite* et ont synthétisé à 100° et sous pression ordinaire de petites quantités de kaolinite. De meilleurs résultats sont obtenus en opérant à température et pression élevées soit avec de la pseudo-boehmite, soit avec de la montmorillonite^(3.4.).

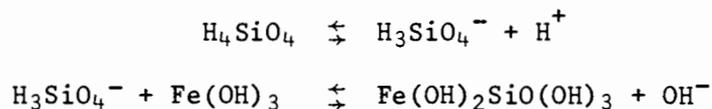
De leur côté, PEDRO et BERRIER⁽⁵⁾ font circuler dans un soxhlet une solution de silice à 65°C sur de la *brucite* $Mg(OH)_2$. Au bout de quelques mois, ils constatent la formation d'un silicate de magnésium amorphe et ils en concluent que la brucite est instable dans un milieu ouvert et lessivant, en présence de silice.

PEDRO et MELFI⁽⁶⁾ font circuler des solutions siliceuses sur des *hydroxydes de fer* fraîchement précipités. Ils constatent une fixation de silice sur l'hydrate ferrique qui se stabilise pour un rapport SiO_2/Fe_2O_3 de 0,20. L'évolution cristallographique est comme bloquée. Il ne passe pas de fer en solution.

(1). GASTUCHE et HERBILLON, 1962 ; (2). OBERLIN, 1972 ; (3). OBERLIN et COUTY, 1970 ; (4). PONCELET et BRINDLEY, 1967 ; (5). PEDRO et BERRIER, 1968 ; (6). PEDRO et MELFI, 1970.

En 1973, NALOVIC et al⁽¹⁾ réalisent au laboratoire un contact entre hydroxydes de fer et silice. Cette dernière est fournie par de l'eau percolant sur du quartz. Ils montrent^{nt} que la solution siliceuse est susceptible d'entraîner du fer ; cet entraînement est maximum pour des rapports $\text{SiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3 < 0,04$ à des pH compris entre 3,9 et 4,4. L'auteur considère qu'il y a, dans ce cas, dispersion de très fines particules d'hématite pour une très petite quantité de silice. La mobilisation du fer apparaît alors possible sans une véritable dissolution.

Par conséquent, la réaction de solutions siliceuses sur divers hydroxydes (alumineux, magnésiens, ferriques) se traduit toujours par une fixation de la silice. Avec l'hydroxyde d'aluminium on peut obtenir la formation de minéraux argileux. Avec l'hydroxyde de fer, on peut avoir les réactions suivantes :



Cette fixation est active vers pH 8-10.

Par contre, si le rapport $\text{SiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ est très faible, l'oxyde de fer est dispersé et entraînable par la silice.

2. Réaction de la silice avec le sol.

Divers auteurs⁽²⁾ ont montré que si l'on mettait en contact avec le sol une solution de silicate de sodium ou d'acide silicique monomère, la concentration en silice de la solution diminuait progressivement. Cette diminution peut être obtenue également par percolation, par dessiccation ou par addition de calcaire.

(1) NALOVIC, HENIN & TRICHET 1973

(2) Mc KEAGUE et CLINE, 1963 a et b ; BECKWITH et REEVE, 1963 ; MILLER, 1967 ; WILDING et DREES, 1974 ; OBIHARA et RUSSEL, 1972 ; MARION et al 1976 ; GALLET et al 1977....

Cette "disparition" de la silice résulte de l'adsorption d'ion silicique sur les surfaces du sol. Il est vraisemblable que l'aluminium ou le fer sont susceptibles de réagir avec la silice et de la fixer (cf. réactions précédentes). La présence de matière organique peut également être une cause de fixation. Le rôle de cette dernière apparaît toutefois contradictoire. Certains produits comme l'acide citrique semblent favoriser la dissolution de la silice même sous forme de quartz. Par contre, WILDING et DREES (1974) indiquent que des substances organiques adsorbées protègent les minéraux (comme l'opale) et en freinent la dissolution.

L'ensemble des minéraux argileux du sol, qu'ils soient 1/1 ou 2/1, interviennent sur la solubilité de la silice, et tout spécialement dans les sols des régions tempérées. Dans les sols des régions intertropicales, l'influence de la gibbsite et des hydroxydes de fer apparaît importante. Divers auteurs comme HINGSTON et al, OBIHARA et RUSSEL, BECKWITH et REEVE ont montré que l'action des hydroxydes de fer était maximum à pH 9,2.

GALLEZ et al⁽¹⁾ ont étudié quantitativement la fixation d'une solution de silice à 100 ppm ou 1,664 μ mole/g et dosé la silice restant en solution après un contact de 7 jours à pH 9,2. L'indice de réactivité de la silice ou ISR est donné par la relation :

$$\text{ISR}\% = \frac{Q \cdot W}{C_0 \cdot V} 100$$

où Q est la quantité en μ mole/g de silice adsorbée,

W est le poids en g de l'échantillon de sol,

C₀ est la concentration initiale (1,664 μ mole/g),

V volume (ml) de la solution.

Les résultats obtenus par GALLETZ et al sur un certain nombre de sols du Nigéria montrent que :

a). Le mécanisme de la réaction de la silice par le sol et les minéraux du sol ne peut être décrit de manière satisfaisante par la formulation de Langmuir.

(1). GALLETZ, HERBILLON et JUO, 1977

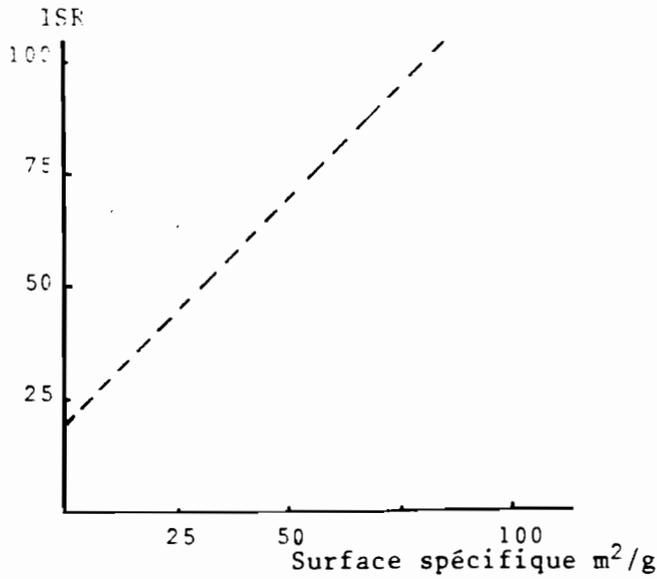


Fig.17-16

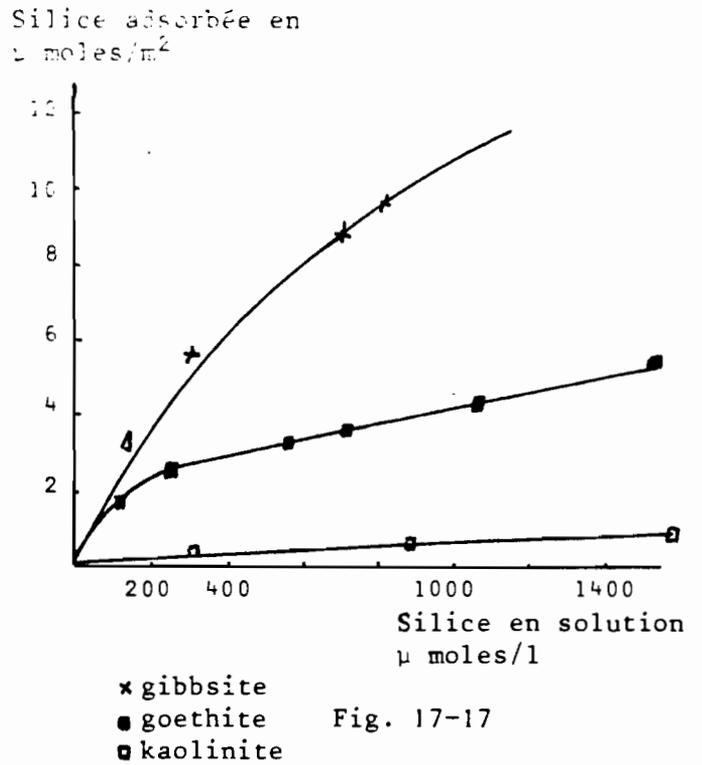


Fig. 17-17

d'après GALLEZ et al, 1977

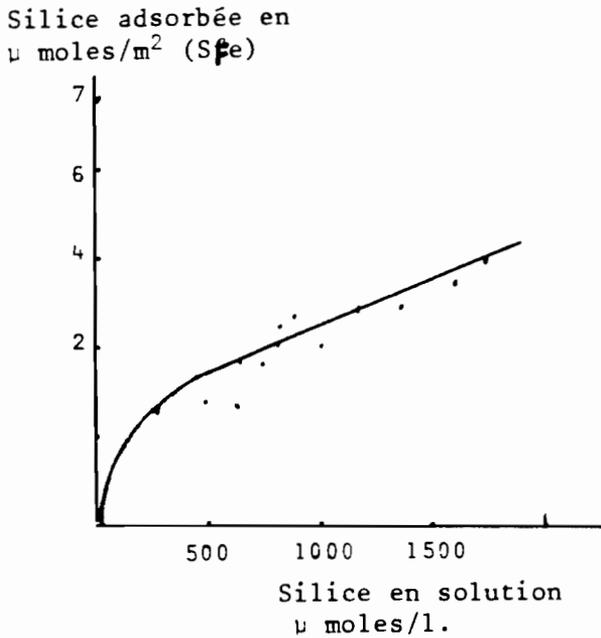


Fig.17-18

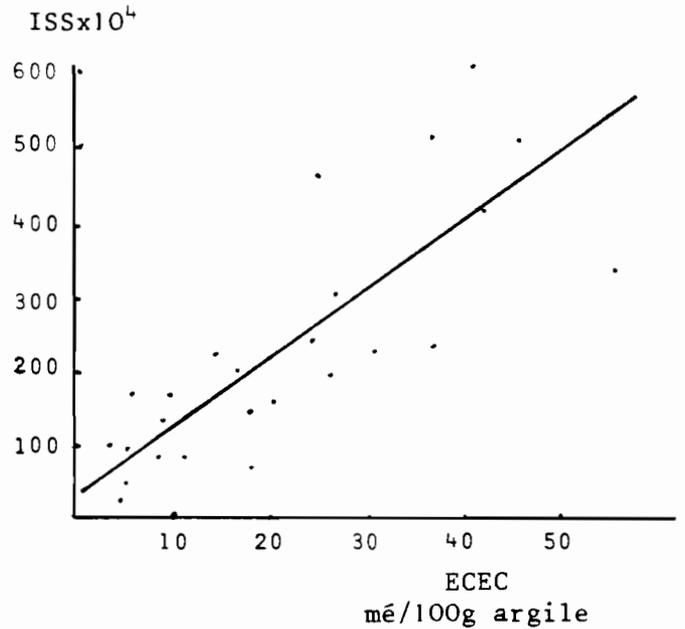


Fig.17-19

- Fig.17-16 : Relation entre ISR et la surface spécifique.
- " 17-17 : Relation entre la silice en solution et la silice adsorbée.
- " 17-18 : Relation entre la silice en solution et la surface spécifique correspondant aux oxydes de fer
- " 17-19 : Relation entre ECEC et indice de saturation en silice ISS

b). Il y a une bonne corrélation entre la silice adsorbée (ISR%) et la surface spécifique des sols et des minéraux (Fig.17-16).

c). La plupart des échantillons ont un comportement qui correspond à celui prévu pour un mélange de kaolinite et d'hydroxydes (Fig.17-17).

d). L'influence des oxydes de fer, présentée à la Fig. 17-18 où $S_{Fe} = S_0 - S_R$, est également importante.

S_0 est la surface spécifique du sol entier,

S_R est la surface spécifique du sol déferrifié,

S_{Fe} est la surface spécifique qui correspond aux oxydes de fer.

3. Extraction de silice du sol.

En contrepartie des opérations précédentes, on a essayé d'extraire la silice du sol au moyen de solutions diverses. L'eau étant le réactif le plus simple, on a utilisé également une liqueur phosphatée-acétique, le réactif de Truog modifié, l'acétate d'ammonium à pH 4,8.

FOX et al⁽¹⁾, pour un certain nombre de sols des Hawaii, extraient à l'eau entre 0 et 12 ppm de silice et au moyen des autres réactifs, 30 à 80 ppm. Les sols riches en hydroxydes donnent les résultats les plus faibles, les plus élevés étant obtenus avec les sols à argile 2/1.

D'autres auteurs utilisent l'eau pure ou une eau légèrement saline (NaCl 0,05 N). Tous les résultats obtenus, le temps de contact étant variable, montrent que la teneur en silice passant en solution est toujours au-dessous de la saturation.

La constante d'équilibre mesurée sur les extraits de sols par SADIQ et al⁽²⁾, ELGAWHALY et al⁽³⁾ pour la réaction :

(1). FOX, SILVA, JOUNGE, PLUCKNETT, SHERMAN, 1967 ; (2). SADIQ, BLEDSOE, ENFIELD, 1980 ; (3). ELGAWHALY, LINDSAY, 1972.



a pour valeur $\log K = -3,10$; cette valeur se situe entre celle de la silice amorphe $-2,74$ et des formes cristallisées $-3,76$ $-4,0$. GALLEZ et al⁽¹⁾ ont travaillé sur des sols nigériens et ont obtenu pour pSi(OH)_4 ($-\log K$) des résultats compris entre $3,50$ et $4,0$. Ils proposent un indice de saturation en silice (ISS) qui est défini comme le rapport entre la quantité de silice que peut libérer le sol traité par une solution de chlorure de sodium, dans des conditions non tamponnées, (L), et la quantité de silice fixée par le sol à pH $9,2$ (Q).

$$l \text{ (}\mu \text{ mole/g)} = \frac{[\text{H}_4\text{SiO}_4] \cdot 10^3 \cdot 20}{4}$$

où $[\text{H}_4\text{SiO}_4]$ est la concentration en mole/l de silice en équilibre avec 4g de sol en contact avec 20 ml de NaCl $0,05\text{ N}$ pendant 3 jours. Le facteur 10^3 est utilisé pour convertir la concentration de silice en μ mole/ml.

$$Q \text{ (}\mu \text{ mole/g)} = \frac{\text{ISR} \cdot 1,664 \cdot 30}{0,4 \cdot 100}$$

$$\text{ISS} = \frac{[\text{SiO}_4\text{H}_4] \cdot 4 \cdot 10^3}{\text{ISR}}$$

Les résultats obtenus par GALLEZ et al montrent qu'il y a une bonne corrélation entre les valeurs de ISS et de l'ECEC pour 100g d'argile (Fig.17-19) et que l'on peut séparer, sur la base des valeurs d'ISS, les sols à argile à faible activité de ceux à forte activité.

Par conséquent, les valeurs d'acide silicique fixées par le sol, ou susceptibles d'être extraites par des solutions salines, sont de nature à donner des informations pratiques et rapides sur le comportement éventuel du sol et à corroborer les valeurs de surface spécifique, ECEC etc.

GALLEZ, HERBILLON & JVO 1977

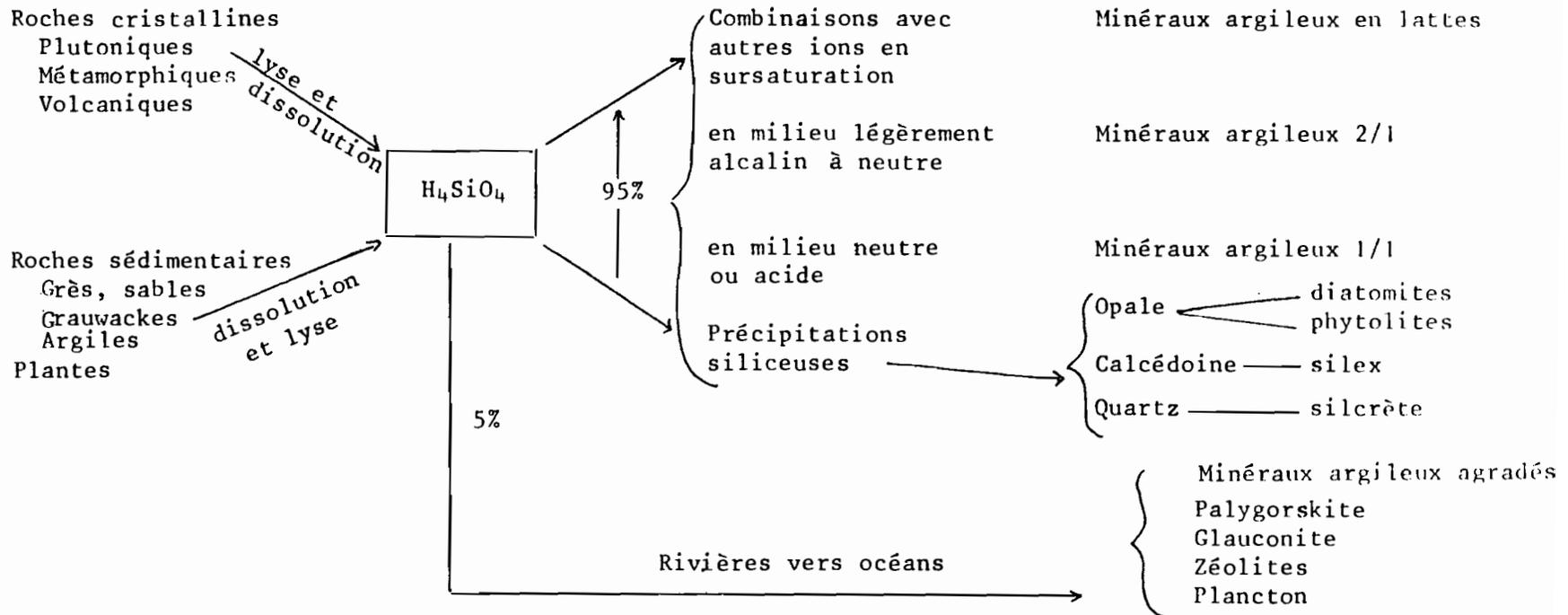


Figure 17-20: Evolution de la silice à la surface du globe.

6. LA SILICE DANS LES EAUX ET LES SOLS.

Le comportement de la silice dans les sols est donc fondé essentiellement sur deux propriétés : la solubilité de toutes ses formes qui passent par l'acide silicique monomère et sa très grande affinité pour différents ions en solution ou pour certains produits solides.

Rappelons tout d'abord que les sources de silicium sont diverses⁽¹⁾ : minéraux silicatés des roches plutoniques, métamorphiques, volcaniques et de certaines roches sédimentaires (argilites, marnes qui fournissent de la silice à la suite de lyse (hydrolyse, acidolyse..) et de dissolution de roches sédimentaires (grès, sables, grauwackes..), plantes qui ont puisé également la silice dans les sols (ou dans les roches) et qui la restituent par suite de destruction de la matière organique.

Cette silice libérée peut rencontrer immédiatement des ions et/ou des produits solides avec lesquelles elle va réagir et précipiter quasiment sur place. Ceci se produit sous forme de minéraux argileux, dont la synthèse a été étudiée dans la première partie de ce chapitre.

Elle peut aussi être évacuée par les eaux des rivières et des nappes pour être incorporée aux océans. Toutes ces éventualités sont réunies dans la figure 17-20 qui en présente une vue schématique.

On va envisager successivement ces différentes possibilités, à savoir : son évacuation par les eaux, sa précipitation sous forme amorphe (inorganique et organique) ou sa précipitation sous forme cristallisée.

(1). cf. Chapitres 3 et 4.

Rivière	Lieu	Crue	Etiage	Moyenne
Amazonie	Obidos	-	-	10,6
Bandama	Embouchure	20	10	-
Dumbea	Nouvelle Calédonie	18,5	10,5	-
Nil	Le Caire	9,6	4,8	9,0
Mississippi	Nouvelle Orléans	-	-	11,7
Corrèze	Neuvic	11	5	-
St Laurent	Ogdenbourg	-	-	6,7
Mac Kenzie		4,2	1,2	-

Tableau 17-D : Teneur en silice en ppm de quelques rivières ; d'après diverses sources. (Pour DAVIES, 1964, pour les rivières de zone tempérée la moyenne est 17 ppm, de zone intertropicale, 24 ppm.)

Débit	Octobre	2300m ³ /sec	
	Janvier	30m ³ /sec	
Produits dissous totaux	Octobre	32 ppm	dont SiO ₂ 16 ppm
	Janvier	44 ppm	14 ppm
Quantité de produits exportés	Octobre	80kg/sec	
	Janvier	3kg/sec	
	Exportation totale	500.000 t/an	dont la
	à silice 1/3	180.000 t/an	
	à 1/2	250.000 t/an	
	Exportation	$\frac{200.000.000}{9.425,000}$ #	22 kg/ha

Tableau 17-E : Caractéristiques du bassin de la Bandama, Côte d'Ivoire.
D'après MANGIN et al. 1966.

1. La silice dans les eaux douces.

La silice qui n'est pas immobilisée dans le sol (95%), (et qui n'est pas fixée provisoirement dans les plantes) est évacuée par les réseaux hydrographiques (5%).

Quelques analyses quantitatives d'eaux douces ont été rassemblées dans le tableau 17-D ; elles proviennent de nombreuses sources ⁽¹⁾.

L'examen de ces valeurs permet les remarques suivantes :

- Tous les cours d'eau, qu'ils soient des hautes, moyennes ou basses latitudes, qu'ils soient à faible ou à très puissant débit, longs ou courts, sont fortement sous-saturés en silice.
- Les cours d'eau qui contiennent le plus de silice sont ceux de la zone intertropicale.

Une étude approfondie a été entreprise sur le bassin du Bandama en Côte d'Ivoire par Ph. MANGIN et al ⁽²⁾. La taille du bassin est 94.250 km², et la source est située au nord de la Côte d'Ivoire où règne un climat tropical moyen (à six mois de saison sèche) ; l'embouchure, au contraire, est dans la partie du pays où règne le régime climatique est à très longue saison des pluies et quasi-équatorial.

Les mesures effectuées sur ce fleuve et ses principaux affluents sont résumées dans le tableau 17-E.

Le Bandama ne représente qu'une rivière petite à moyenne de l'Afrique, sans comparaison possible avec un géant comme l'Amazone dont le débit est de 120.000 à 200.000 m³/sec. et ~~dont~~ ^{ou} les quantités de silice qui partent à l'océan sont comprises entre 378.000.000 t/an et 630.000.000 t/an.

(1). ROUGERIE, 1961 ; DAVIES, 1964 ; (2). MANGIN, 1963 ; MANGIN et al, 1966.

Par conséquent, les eaux douces ne transportent pas les teneurs en silice correspondant à leur possibilité (une partie de cette silice restant fixée par les minéraux argileux et/ou par les sesquioxydes de fer et d'aluminium). Cependant, les quantités évacuées par les fleuves sont considérables et représentent des tonnages particulièrement importants. On peut alors se poser la question : quel va être le sort de cette silice dans les océans ?

2. La silice dans l'eau de mer.

Les teneurs en silice de l'eau de mer sont nettement plus faibles que dans celles des eaux douces. A la surface des océans on a mesuré 0,02 à 4 ppm ; mais dans les eaux profondes, les teneurs remontent à 5-10 ppm, teneurs qui les rapprochent de celles des eaux douces.

Si le devenir de la silice dans l'eau de mer est encore incomplètement connu, on peut cependant préciser que :

a). Les quantités de fer ou d'aluminium susceptibles de réagir avec la silice sont très faibles. Ceci peut évidemment signifier que les quantités amenées par les eaux continentales sont fixées immédiatement et précipitent. On connaît dans les sédiments marins des dépôts de glauconite riches en fer et potassium, des zéolites où domine l'aluminium.

b). Le rôle du magnésium est insuffisamment connu (d'après la Fig. 17-5, l'effet dépressif de $MgCl_2$ est particulièrement net) ; cet élément, abondant dans l'eau de mer, doit être susceptible de réagir avec la silice. On connaît des formations de minéraux argileux en lattes dans des milieux hypersaturés (sépiolites, palygorskites). De nombreux auteurs (cf. Chapitre 14) ont étudié les possibilités de combinaisons de la silice avec le magnésium en milieu sursaturé ou en milieu marin.

c). Des travaux récents présentés dans ce chapitre ont montré que des solutions salines peuvent précipiter la silice de ses solutions et qu'en particulier les ions sodium, magnésium et calcium, abondants dans l'eau de mer, étaient particulièrement efficaces.

d). Le rôle des microorganismes doit être également considérable. La silice est nécessaire pour l'édification des tests de nombreux organismes ; ceux-ci s'accumulent sur le fond des mers et des sédiments siliceux d'origine biogéniques comme les jaspes, phtanites, radiolarites, spongolites sont bien connus. Les organismes consomment des quantités appréciables de silice qui peut être recyclée. Mais à leur mort, une bonne partie tombe au fond des mers et s'accumule sans avoir été repris.

3. Les formes d'accumulation dans les sols.

Si la silice peut provenir d'héritage de formes préexistantes dans les roches elle peut avoir également pour source des précipitations ou des fixations préalables par les végétaux.

MILLOT⁽¹⁾ a précisé les conditions nécessaires à la précipitation de certaines formes. La formation de quartz nécessite des solutions diluées, moins de 6 ppm, et "propres". Généralement cette forme se dépose dans les points hauts du paysage, mais aussi lorsque les autres ions auront été totalement évacués. La calcédoine se présente dans les points bas, où les solutions sont plus concentrées, en association avec des roches carbonatées. L'opale apparaît dans des conditions analogues, avec des roches plutôt argileuses. Les gels de silice provenant de précipitations ou floculations apparaissent discrètes ou rares.

En fait, dans le sol la calcédoine n'est observée que comme un héritage de la dissolution des roches sous-jacentes (craie ou argile à silex)⁽²⁾. L'opale inorganique ou biogénique apparaît assez

(1). MILLOT, 1960 ; (2). WHITE et CORNIN, 1961 ; WEAVER et FOLK, 1952.

fréquente, variée dans ses formes, mais assez peu abondante. Le quartz est la forme la plus fréquente ; elle provient d'héritage ou de genèse.

4. La silice dans les plantes.

Dans les plantes un large pourcentage de cendre est constitué de silice. Celle-ci apparaît importante dans le développement des graminées et en particulier celui du riz.

- une récolte de 44 kg de grains secs déplace 16,6 kg de SiO_2 dont 3,4 dans le panicule.

- la silice a pour effet de renforcer les cellules, d'assurer la rigidité des tiges et des feuilles et d'empêcher la verse ; elle permet à la plante de résister à diverses maladies fongiques et en particulier à *Helminthosporium* des feuilles.

Actuellement, on considère que le silicium est un élément indispensable à la croissance des végétaux.

Sur des sols ferrallitiques pauvres en silice et plantés en canne à sucre, il a été épandu du laitier de hauts fourneaux, riches en silice, chaux et acide phosphorique⁽¹⁾. Une augmentation de l'exportation de calcium, phosphore et silice a été constatée ; mais la part qui revient à la silice du sol n'est pas connue avec précision.

Autre exemple :

Silice dans l'avoine, HENDRECK et JONES⁽²⁾ :

Inflorescence	40-42%
Feuilles	42-45%
Tiges	8-11%

(1). AYRES, 1966 ; (2). HENDRECK et JONES, 1968. cf. également THENABADU, 1977 (la paille de riz contient 10 à 20% de SiO_2).

5. Les produits siliceux d'origine biologique.

Leur importance a souvent été trop ignorée ; bien que certains auteurs en aient ^{souhaité} tout l'intérêt ⁽¹⁾.

La *silice biogénique* comprend tous les corps siliceux, variés par leur forme et leur taille, synthétisés par les plantes ou les animaux et déposés dans les sols. La nomenclature en est peu précise et propose les termes de *phytolitarien*, *phytolite*, *plant opal*, *grass opal*, *biolite*. Ce dernier est le plus général et implique des corps sédimentaires dont le constituant est de l'opale isotrope, bien identifiable au microscope.

Les *diatomites* sont formées par l'accumulation, dans leur totalité, d'organismes et présentent un aspect de réseau très régulier et assez bien reconnaissable. On les observe, en général, dans des régions arides ou semi-arides, où la silice ne peut être dissoute. La présence de diatomites dans le bassin du moyen Niger, dans la cuvette tchadienne, apparaît liée à la ferrallitisation qui s'opère dans les hauts bassins des fleuves en Guinée, Cameroun ou Centrafrique. La silice, exportée régulièrement, est utilisée par les diatomées dont les tests siliceux s'accumulent sur place à la mort des organismes. Toutefois, dans certains sols ferrallitiques du Cameroun, SIEFFERMANN ⁽²⁾ les a également identifiés. Leur présence peut s'expliquer par l'abondance de la silice provenant de l'altération de roches volcaniques très divisées.

L'accumulation de silice dans les organes de certains végétaux (tiges et feuilles) laisse, après décomposition sur place, des corpuscules dits *phytolites*. Ils sont très variés et ont pour origine certaines graminées telles que *Stipa*, *Calamagrostis*, *Bouteloa* dans

(1). Pour l'histoire de cette connaissance, cf. ERHART, 1947-1973 ; WILDING et REES, 1977 ; parmi les auteurs modernes un certain nombre seront cités dans le cours de ce paragraphe ; (2). SIEFFERMANN, 1969.

dans les steppes d'Eurasie, d'Amérique ou d'Australie. La bibliographie concernant ces phytolites est très abondante ; on ne citera ici que quelques auteurs⁽¹⁾. Leur présence, dans tous les cas, reste liée à des conditions climatiques semi-arides sinon arides. Toutefois, ils ont également été reconnus dans certaines régions très humides ; A. LACROIX⁽²⁾ les a décrits à La Réunion sous le nom de *mascareignites* et RIQUIER⁽³⁾ les a observés au sommet de certains volcans. Ils constituent des accumulations blanches, poudreuses et le microscope précise bien qu'il s'agit de débris de tissus de fougères et non de l'horizon A₂ de podzols.

Ces phytolites sont des corpuscules de faibles dimensions⁽⁴⁾, 0,005 à 0,15 mm, de très faible poids spécifique, déplaçables par les vents. Leurs teneurs dans les horizons de surface des profils (de chernozems et brunizems) sont généralement peu élevées 0,1 à 0,5%. Ils peuvent demeurer dans les sols où ils restent identifiables et ainsi servir à la synthèse de minéraux argileux⁽⁵⁾. Leur maintien est lié aux conditions climatiques, au pH, à la présence ou l'absence d'hydroxydes.

6. Les produits siliceux d'origine non organique.

L'*opale* d'origine non organique est certainement moins abondante que celle résultant d'organismes végétaux. Des formes appelées "*laminar opaline silica*" ont été décrites par SHOJI et MASUI, (1969, 1971), HENMI et PARFITT (1980). Il s'agit de disques aplatis de 0,2 à 5,0µm et, également des formes elliptiques, rectangulaires ou losangiques. Ceux-ci apparaissent aux premiers stades, sursaturés en silice, de la formation de sol (andosol) à partir de cendres volcaniques, l'aluminium se trouvant alors momentanément combiné à la

- (1). BAKER, 1959, 1961 ; LEEPER et BAKER, 1960 ; LUTWICK et JOHNSON, 1969 ; YECK et GRAY, 1972 ; PEASE et ANDERSON, 1969 ; SMITHSON, 1958 ;
 (2). LACROIX, 1926 ; (3). RIQUIER, 1960 ; (4). FRENGUELLI, 1930 ;
 (5). BADAUT et al, 1979.

matière organique. Peu à peu, cependant, il y a réaction entre silice et aluminium avec formation d'allophane puis d'hallowysite tubulaire (après 40.000 ans environ).

On observe également une accumulation de silice sous forme d'opale en revêtements (cutanes) siliceux, des amas diffus, des nodules plus ou moins solidement cimentés, ou bien encore des feuillets continus accompagnés d'argilanes⁽¹⁾. Ces accumulations se dissolvent après traitement à l'hydroxyde de sodium diluée tiède. Cependant, l'induration peut aller jusqu'à la formation d'opale-calcédoine. On a décrit de tels "duripans" siliceux aux U.S.A. de l'Ouest, en Afrique du Nord, en Nouvelle Zélande, en Australie. 10% de silice apparaissent suffisants pour assurer l'induration d'un horizon.

La *cristobalite* et la *tridymite* proviennent de l'altération de roches volcaniques⁽²⁾. Elles sont fréquentes dans les andosols et sont rares dans les autres types de sols.

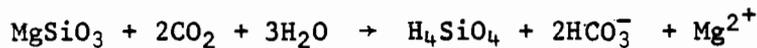
Le *quartz* des sols peut avoir diverses origines :

- roches éruptives (granites, rhyolites, pegmatites) ou métamorphiques ayant subi l'altération.
- grès et quartzites (60 à 90% de quartz) ou schistes (11 à 26% de quartz).
- tills où il est présent dans toutes les fractions granulométriques, y compris dans l'argile; loess où il est souvent très abondant (jusqu'à 60-70%).
- poussières troposphériques⁽³⁾ ; il peut alors être abondant dans les horizons supérieurs de sols dérivés de roches sans quartz. Il peut parcourir, sous cette forme, de très longues distances et même franchir les océans.

(1). FLACH, NETTLETON, GILE, CADY, 1969 ; (2). GRUNER, 1940 ; HARDJOSOESTRO, 1956. (3) JACKSON, LEVELT, SYERS, REX, CLAYTON, SHERMAN, UEHARA, 1971.

- Il peut enfin apparaître directement dans les profils, en particulier lorsqu'il n'y a pas d'ions susceptibles de réagir avec l'acide silicique formé au cours de l'altération. Ceci est le cas des péridotites : il y a formation d'acide silicique, d'ions magnésium et ferrique. Si le drainage est médiocre, le pH supérieur à la neutralité, les recombinaisons sont possibles avec formation de minéraux argileux du type montmorillonite ou nontronite⁽¹⁾.

Par contre, en cas de bon drainage et de pH acide, ce genre de combinaisons n'est pas possible. Le magnésium est éliminé sous forme de bicarbonate et le fer précipite pour son propre compte sous forme doxyde ou hydroxyde.



La silice alors abondante, n'a aucun élément avec lequel se recombinaison. Elle peut alors précipiter et l'approvisionnement étant faible mais graduel, l'accumulation a lieu sous forme de quartz, dans le profil lui-même soit à proximité dans des fentes ou diaclases de la roche. Ceci se produit au voisinage des massifs de péridotites en Nouvelle-Calédonie ou à Cuba.

Mais les accumulations les plus importantes de silice sous forme de quartz portent le nom de *SILCRETE*. Ce terme est très largement utilisé en Australie où il implique une mobilisation de la silice près de la surface et une redéposition qui se traduit par la formation d'une croûte indurée. Celle-ci est associée à un profil où l'altération est très forte.

Cette silcrète est un matériau différent du bedrock siliceux et doit être "facilement reconnaissable sur le terrain"⁽²⁾. Mais ceci n'apparaît pas si facile et certains auteurs australiens concluent qu'il s'agit de quartzite et non de silcrète⁽³⁾.

(1). TRECASCES, 1973 ; (2). HUTTON et al 1972 ; (3). Pour WASSON et al, 1979, dans la région de Cobar.

Porte le nom de silcrète, un matériau siliceux, de composition suivante (1) :

SiO ₂	94-98
TiO ₂	1,1-2,1
Al ₂ O ₃	0,4-2,3
Fe ₂ O ₃	0,1-0,5
Perte au feu	0,3-0,5

Sa couleur est grise à crème. Son constituant essentiel est le quartz avec parfois un peu de calcédoine. Connue en Afrique du Sud, il y est exploité comme matériau réfractaire (exporté en Angleterre), c'est en Australie où il a la plus grande extension qu'il a donné lieu à nombre de travaux (2). Cette formation est en effet un élément important des paysages australiens, où elle couronne certains plateaux, se rencontre épars sur des pentes, ou bien s'observe dans les profils.

Voici, par exemple, un profil de sol australien schématiquement décrit de haut en bas par WRIGHT (3):

- . Zone rouge ferrallitique
avec pisolites 7 m
- . Zone tachetée, WRIGHT (3) 10 m
- . Zone pallide 33 m

La zone pallide est fortement silicifiée sous forme de porcelanite ou de quartz.

La majorité des auteurs australiens qui ont étudié cette formation s'accordent à reconnaître que son origine est liée à la ferrallitisation, c'est-à-dire à une hydrolyse profonde et de longue durée. Tandis que le fer et l'aluminium sont immobilisés en surface, la silice est libérée et mise en circulation. Une partie de celle-ci va

(1). GOUDIE, 1973 ; (2). cf. Travaux de DEWOLF, 1975 ; FRANKEL, 1952 ; JESSUP, 1961 ; LANGFORD-SMITH, MOUNTAIN, 1952 ; STEPHENS, 1964, 1971 ; SMALE, 1973, WOOLNOUGH, 1927 ; WATTS, 1978 ; (3). WRIGHT, 1963.

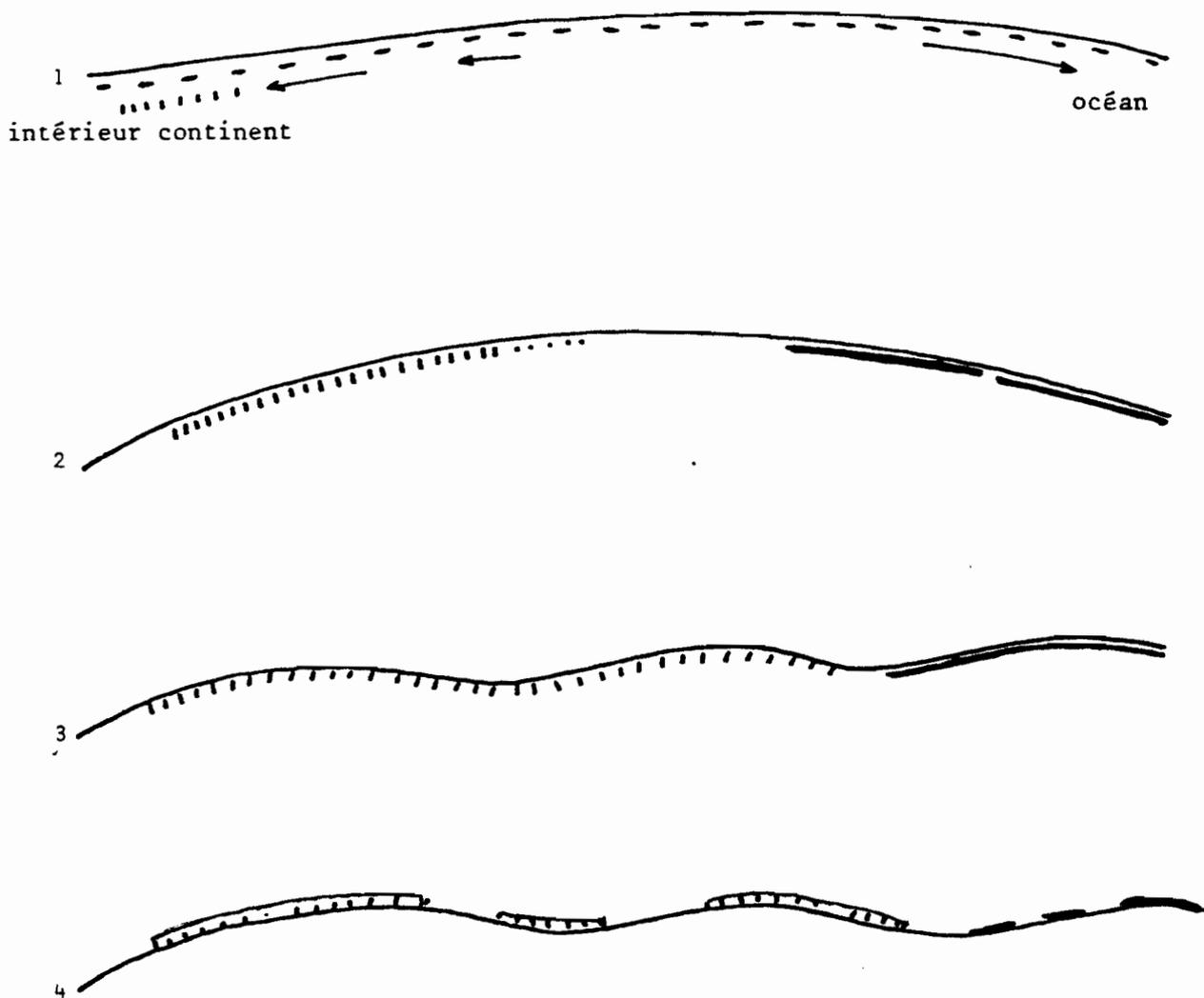


Fig.17-21 : Evolution de la surface en Australie d'après STEPHENS, 1971.

— Accumulation et induration de sesquioxides
 Accumulation et induration de silice.

1. Surface aplanie initiale
2. Mouvement épirogénique ample. Imprégnation de la base des profils par la silice
3. Ondulations à plus court rayon de courbure
4. Morcellement des surfaces silicifiées par l'érosion.

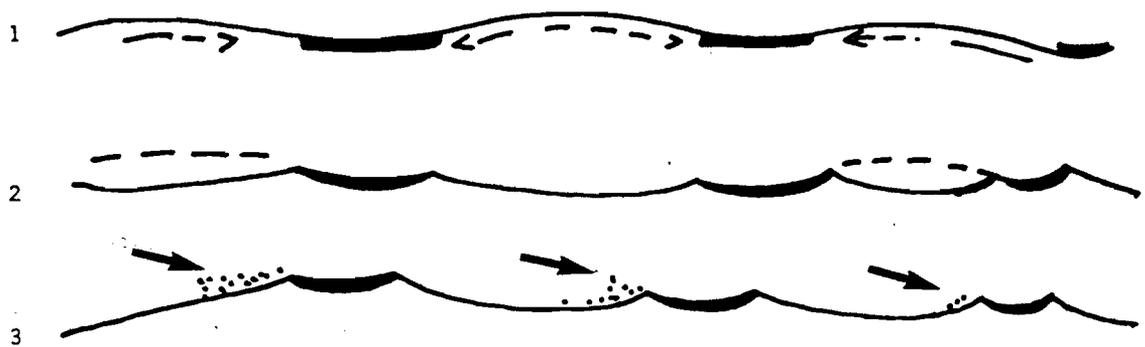


Fig.17-22 : Evolution du relief d'après JESSUP, 1961.

1. Ondulations à grand rayon de courbure ;
accumulation de la silice dans les zones basses.
 2. Inversion du relief. Les silcrêtes occupent les
positions hautes du relief.
 3. Dépôt de sables éoliens entre les reliefs
silicifiés.
- vents dominants.

à la mer, une autre se maintient sur le continent australien. Les explications détaillées sont aussi différentes qu'il y a d'auteurs. Nous retiendrons ici celles de STEPHENS et de JESSUP.

STEPHENS⁽¹⁾ propose l'interprétation suivante :

- A partir d'une surface de faible altitude, l'altération fournit de la silice dont une partie va à l'océan et l'autre se perd à l'intérieur du continent, où elle va précipiter (évapotranspiration), et rencontrer des solutions salines en provenance de la surface. Un climat aride, ou du moins aux pluies irrégulières, est nécessaire et on rencontre la silcrète associée à différents sels assimilés à des évaporites (alunite) (Fig.17-21).

- Le gauchissement épirogénique de la surface provoque un léger soulèvement et des ondulations ; la silcrète, attaquée par l'érosion, se trouvera en témoins, sur les pentes ou sommets.

Cette explication générale n'est pas exactement celle de JESSUP⁽²⁾ qui voit la silice se rassembler dans le creux des paysages où elle va s'indurer et offrir à ces zones une protection contre l'érosion. Une inversion du relief provoque alors la mise de la silcrète en position haute. Par la suite, la silcrète peut être recouverte par des sables d'origine éolienne (Fig.17-22).

Quel que soit le type d'explication que l'on retienne pour rendre compte de ces silicifications, on peut faire quelques remarques générales (3):

a). La silicification s'opère à l'échelle continentale et n'est pas limitée à une petite surface.

b). Une silicification de cette ampleur n'est connue qu'en Australie, et, à un degré moindre, en Afrique du Sud ; elle n'a pas été observée encore dans d'autres régions.

(1). STEPHENS, 1971 ; (2). JESSUP, 1961. (3) (LANGFORD)_SMITH 1978

c). En raison de la solubilité de la silice et de sa très forte réactivité, il est nécessaire que des conditions morphoclimatiques particulières aient été réalisées, conditions rarement rencontrées actuellement à savoir : évaporation, sur de vastes superficies, d'eaux chargées seulement de silice, tandis que les autres ions susceptibles de réagir sont immobilisés ailleurs et n'apparaissent pas. Il n'y a guère qu'en certains bassins semi-fermés de l'Afrique (comme ceux du delta central nigérien ou la cuvette tchadienne) que ce tri pourrait s'effectuer actuellement.

d). Les silcrètes ont été formées dans un passé lointain et les périodes géologiques concernées semblent être particulièrement le Jurassique Supérieur, le début du Tertiaire, la fin du Tertiaire.

e). Les silcrètes ont pu être déformées par des mouvements tectoniques.

f). Le basalte peut être un fournisseur de silice (la silcrète se rencontre au-dessous de couches de lave).

Le climat doit-il être tropical ? La réponse est affirmative et ce climat doit être différencié sur une certaine étendue pour qu'il y ait libération de silice sans fixation ou précipitation immédiate mais après mouvement à distance d'une silice propre. C'est le cas de l'Australie où la silice se dépose dans des bassins fermés et soumis à une intense évaporation.

Les silcrètes ne sont donc pas des produits *directs* de l'altération.

7. Le devenir de la silice dans quelques sols.

. Sols ferrallitiques. On a parfois affirmé que la silice pouvait s'accumuler sous forme de quartz dans certains sols ferrallitiques. De nombreux travaux ont montré que, au contraire, il y avait dissolution⁽¹⁾ de quartz dans ces sols et que la silice soluble se combinait à l'aluminium pour former des minéraux argileux.

(1). LENEUF, 1958; CLAISSE, 1972.

Par contre, dans les sols dérivés de roches sans aluminium (péridotites), l'accumulation de silice peut être telle qu'il y a précipitation de silice sous forme de quartz.

. Podzols (ou spodosols dans la Soil Taxonomy). On a longtemps admis, devant la structure poudreuse ou cendreuse de l'horizon A₂ des podzols, la présence de silice colloïdale. L'examen au microscope électronique des corpuscules siliceux de cet horizon, a montré qu'il s'agit de quartz clastique, de grains qui se sont fragmentés au cours de l'évolution pédologique⁽¹⁾. C'est cette abondance de quartz qui favorise le développement du podzol et non l'inverse.

L'accumulation de silice sous toutes ses formes est la contrepartie de l'altération et de conditions semi-arides qui permettent la précipitation, l'accumulation et le maintien des diverses formes siliceuses. Comme dans la formation des silcrètes, altération et accumulation ont pu être disjointes dans le temps.

Dans les régions semi-arides actuelles, si l'on note l'accumulation de corpuscules siliceux (ou d'horizons), celle-ci est toujours relativement discrète et fragile.

(1). DUCHAUFOR, MATHIEU-SICAUD, MILLOT, 1951.

7. CONCLUSIONS.

L'évolution de la silice à partir des minéraux primaires initiaux jusqu'aux formes qu'elle revêt dans les sols, a été envisagée brièvement ainsi que son devenir lorsqu'elle ne s'y est pas fixée. C'est en s'appuyant d'une part sur des observations de terrain et d'autre part sur des expériences et mesures les plus récentes effectuées en laboratoire, et non pas sur des idées générales et *a priori*, que l'on peut tirer des conclusions difficilement réfutables, car certains points sont encore peu clairs et non définitifs.

Ces conclusions s'appuient sur deux séries de faits :

- La première concerne la connaissance de la solubilité de la silice : toutes les formes de silice sont solubles ; la dissolution des formes de silice, la destruction des silicates passent par l'acide silicique monomère très réactif.

- Cette silice monomère peut réagir dans certaines conditions avec l'aluminium, le fer, le magnésium. Mais, si l'obtention de précipités silico-métalliques, en fonction des conditions de concentration et de pH, est facile, celui de produits cristallisés en abondance, dans les conditions du laboratoire, reste un problème mal résolu.

Mais la nature, elle, sait fabriquer en abondance le minéraux argileux que les laboratoires ne synthétisent qu'avec parcimonie. Il y a donc des conditions, telle la présence de constituants organiques, que l'on ne maîtrise pas encore.

De plus, la comparaison entre certains oxydes des roches et des sols montre qu'il se fabrique dans les sols beaucoup de quartz (silcrètes) dans des conditions que l'on ne saisit pas toujours clairement.

Des quantités importantes de silice sont fixées par les plantes qui les restituent aux sols sous des formes variées : "plant opal", phytolithes, diatomites etc. ; ces formes ne se maintiennent que dans des conditions de semi-aridité, sinon elles sont dissoutes et remises en circulation pour de nouvelles synthèses.

Ainsi, le sort de la silice dans divers sols paraît devoir être reconsidéré ; seules des observations et des mesures précises sont de nature à guider nos interprétations dans ce domaine.

LE TITANE (1)

1. *Rappel de quelques données essentielles sur le titane et les constituants qui en dérivent.*

Les caractéristiques de l'atome de titane et de l'ion Ti^{4+} sont présentées au tableau 17-A.

Le titane se caractérise par plusieurs valences : 2, 3 et 4, d'où les ions Ti^{2+} , Ti^{3+} et Ti^{4+} ; si les deux premiers ions sont très facilement oxydables ils ne sont ^{moins} pas connus dans la nature où le titane est presque toujours à la valence 4.

Ti^{4+} n'existe qu'à des pH inférieurs à 2,5; aux pH usuels du sol, il sera sous forme d'oxyde TiO_2 , résultant de la déshydratation de l'hydroxyde $Ti(OH)_4$.

Son nombre de Clarke est 0,44.

2. *Origine du Titane. Principaux constituants.*

Le titane est présent dans un certain nombre de familles de minéraux.

Oxydes. Trois oxydes (TiO_2) ayant la même formule, cristallisent dans des systèmes différents.

- . Le *Rutile* quadratique, brun rougeâtre
- . La *Brookite* orthorhombique, rouge, jaune ou noir
- . L' *Anatase* quadratique, bleu foncé à noir.

(1). On peut consulter à propos du titane :
 KARIM, 1953 ; KATSURA, AKIMOTO, KUSHIRO, WALKER et SHERMAN, 1962 ;
 PINGS, 1972 ; SHERMAN, 1952, WALKER, SHERMAN, KATSURA, 1969 ;
 WEAVER, 1976.

Dans tous ces minéraux présents dans diverses roches métamorphiques, le pourcentage de TiO_2 est voisin de 90-99% ; les impuretés sont le plus souvent du fer et du vanadium.

Oxydes de Ti et Fe.

Les spinelles *Titano-magnétite* $Fe (Fe, Ti)_2 O_4$

Les oxydes *Titano-maghémite* $(Fe, Ti)_2 O_3$

Les titanates de fer. L'*Ilménite*, $Fe, Ti O_3$, est un minéral très répandu dans les roches ignées, basiques, volcaniques ou plutoniques ; il cristallise dans le système hexagonal, sa couleur est sombre (48 à 57% de TiO_2).

Les titanates de calcium. La *Perovskite*, $CaTiO_3$, est répandue dans les roches ignées et métamorphiques ; sa couleur est jaune brun ou gris (39 à 59% de TiO_2).

Les titano-silicates de ^{calcium} ~~Ca~~. Le *Sphène*, $Ca Ti [(O, OH, F)SiO_4]$, peut s'écrire plus simplement SiO_2, TiO_2, CaO . Il cristallise dans le système monoclinique, sa couleur est jaune à brun ou noir (34 à 45% de TiO_2).

Le titane existe en quantités beaucoup plus faibles dans de nombreux minéraux usuels comme les amphiboles (jusqu'à 2%), la biotite (jusqu'à 4,7%), l'olivine (jusqu'à 6,1%). Les plus riches en titane sont l'*augite dite titanifère* (9,0%) et une variété de grenat, la *schorlomite*. L'*augite titanifère*, par son abondance dans les roches volcaniques basiques, est particulièrement importante.

Le titane, métal qui intéresse la métallurgie moderne, est recherché dans toutes les roches riches en oxydes divers, rutilite et surtout ilménite. Dans certains pays tropicaux (Sénégal, Madagascar), l'altération des roches métamorphiques dégage ces minéraux eux-mêmes peu altérables. Ils sont transportés par les eaux de surface et se concentrent dans les sables de certaines plages où ils sont exploités.

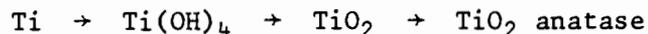
3. Altération des minéraux titanifères.

L'altération des oxydes et oxydes ferrugineux comme l'ilménite est très peu importante. Ces produits sont peu solubles, non oxydables, sans cations. Ils se retrouvent intacts dans la fraction sable, d'où les concentrations évoquées plus haut.

La titano-magnétite peut s'oxyder en titano-maghémite (Fe^{II} en Fe^{III}) au moment du refroidissement des laves (phénomène non pédologique). Par contre, les autres minéraux (sphène, perowskite, augite titanifère, biotite etc) s'altèrent sans difficulté et libèrent l'ion Ti⁴⁺ qui devient TiO₂ dans les conditions normales du sol ; mais sous quelle forme ?

De nombreuses publications font référence au *leucoxène*, produit mal défini, aux teneurs variables en TiO₂ ainsi qu'en Fe₂O₃. On peut y reconnaître du rutile, du sphène, de la brookite et de l'anatase et d'autres minéraux.

Il semble, cependant, que l'oxyde, produit par l'altération des produits titanés primaires, est l'anatase sous forme de petits granules.



4. Le titane dans quelques sols.

Le dosage du titane s'effectue systématiquement dans toutes analyses par colorimétrie (bilans géochimiques totaux, étude des constituants secondaires). Si cet élément est présent dans la plupart des roches, il est cependant beaucoup plus abondant dans les roches basiques que dans les roches acides. Peu mobile, sa présence se traduit directement dans le sol où les teneurs seront par exemple :

sols ferrallitiques sur granite 1 à 2% TiO_2

sols ferrallitiques sur basalte 3 à 7% TiO_2

Aux îles Hawaii, on note jusqu'à 18% de TiO_2 ; dans certaines cuirasses bauxitiques, les teneurs vont de 4 à 10%.

5. *Conclusion.*

Le titane est présent dans presque toutes les roches cristallines ; seules les minéraux où il est associé à des cations alcalino-terreux et alcalins et à de la silice sont altérables.

Les teneurs en TiO_2 sont en général relativement peu élevées dans les sols où l'ion Ti^{4+} ne peut exister que sous forme d'oxyde insoluble.

LE ZIRCONIUM

Le zirconium est connu sous deux formes, le *zircon* $ZrSiO_4$ (densité 4,5-4,7) et la baddeleyite ZrO_2 (densité 5,4-6,0) beaucoup plus rare.

Cet élément, difficile à identifier, accompagne le titane, dans les roches granitiques et métamorphiques.

Le zirconium est considéré comme un élément stable, immobile. On peut s'en servir comme élément fixe dans les études d'altération.

Il accompagne la silice dans les silcrètes (0,1%) et dans certains sols (0,15 à 0,25%).

On sait encore peu de choses sur cet élément en dehors de sa stabilité et des faibles teneurs dans les roches et les sols.

CHAPITRE 18

L'ALUMINIUM

1. INTRODUCTION.
2. RAPPEL DE QUELQUES DONNEES ESSENTIELLES SUR L'ALUMINIUM ET SES COMBINAISONS DANS LES ROCHES ET LES SOLS.
3. MISE EN SOLUTION DE QUELQUES CONSTITUANTS ALUMINEUX.
 - 3.1. DISSOLUTION DE LA GIBBSITE
 - A. Dissolution en milieu acide.
 - B. Dissolution en milieu alcalin.
 - C. Autres calculs
 - D. Facteurs de variation de la solubilité de la gibbsite.
 - 3.2. DISSOLUTION DE LA KAOLINITE.
 - A. Dissolution non congruente.
 - B. Dissolution congruente.
 - C. Facteurs de variation de la solubilité de la kaolinite.
 - 3.3. CONCLUSIONS TIREES DE RESULTATS OBTENUS.
4. L'ACCUMULATION DES HYDROXYDES D'ALUMINIUM.
 - A. Bauxites latéritiques, associées à des roches non calcaires.
 - B. Bauxites de karst, associées à des roches calcaires.
5. LES IONS ALUMINIUM.
 - 5.1. L'ALUMINIUM ECHANGEABLE.
 - 5.2. L'ALUMINIUM ET L'ACIDITE DU SOL.
 - 5.3. LA TOXICITE ALUMINIQUE.
 - 5.4. LA LUTTE CONTRE LA TOXICITE ALUMINIQUE.
6. RAPPELS SUR LE DOSAGE DE L'ALUMINIUM.
7. L'ALUMINIUM ET LA PEDOGENESE.
8. CONCLUSIONS.

1. INTRODUCTION.

L'aluminium est, après l'oxygène et le silicium, l'élément le plus abondant de l'écorce terrestre (Tableau IV-1). Un certain nombre de points seront développés et particulièrement :

- *Les caractéristiques essentielles de cet élément*, de ses ions et des constituants alumineux les plus fréquents dans les roches et les sols, ainsi que les paramètres et les constantes qui leur sont associés.

- *Les conditions de solubilisation de deux constituants importants*, la *gibbsite* et la *kaolinite*, permettant de mieux comprendre la migration et la concentration des constituants alumineux.

- *L'accumulation des hydroxydes*, phénomène qui intéresse les sols, mais qui déborde le cadre de la pédologie, pour entrer dans celui de l'industrie minière.

- *La présence d'aluminium échangeable*, reconnu comme responsable principal de l'acidité des sols et cause importante de leur faible fertilité.

Si les problèmes d'identification et de caractérisation des hydroxydes ont été développés antérieurement⁽¹⁾, il est toutefois intéressant de signaler ici l'observation de plus en plus fréquente de *boehmite* sans qu'il soit encore possible de placer cet hydroxyde en relation avec un facteur particulier de formation des sols. Il peut être présent aussi bien dans des cuirasses bauxitiques aériennes⁽²⁾, que dans des sols associés à des matériaux volcaniques⁽³⁾ ou calcaires⁽⁴⁾.

(1). SEGALEN, 1974 ; (2). BELINGA, 1972 ; (3). TERCINIER, 1971, 1972 ;

(4). SEGALEN et al. (à paraître).

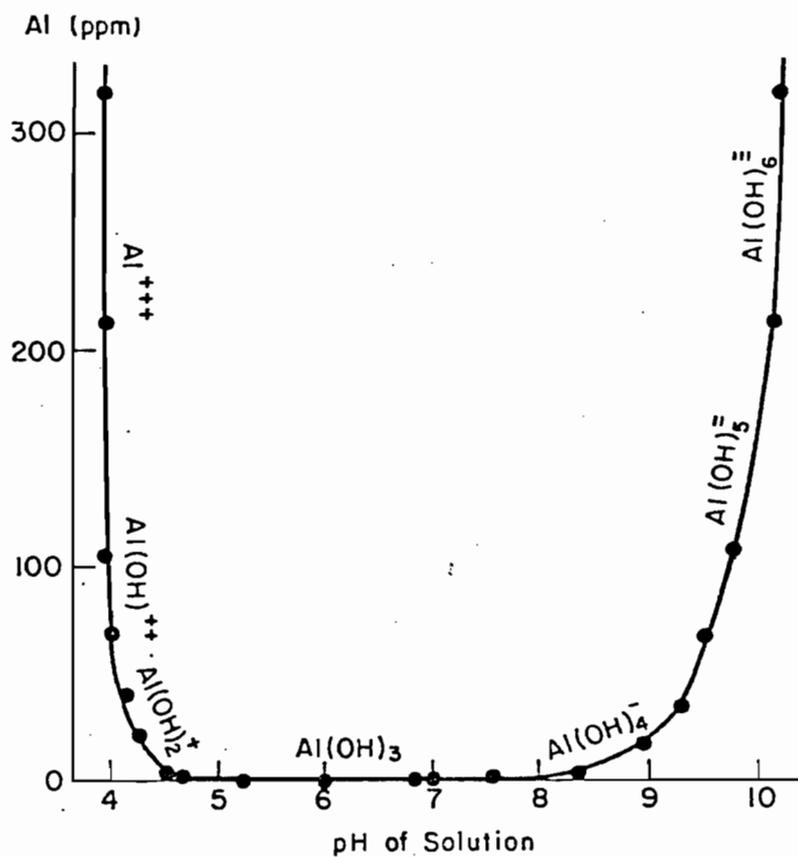
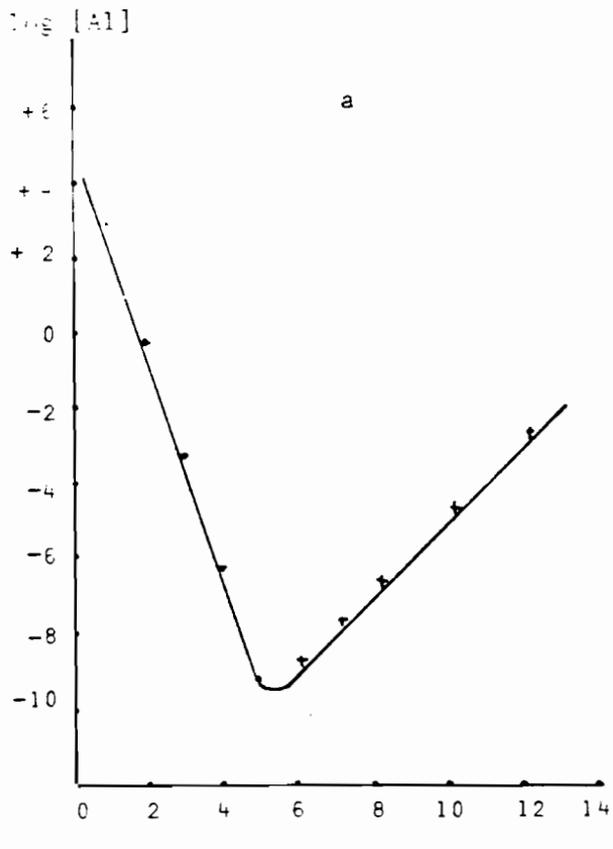
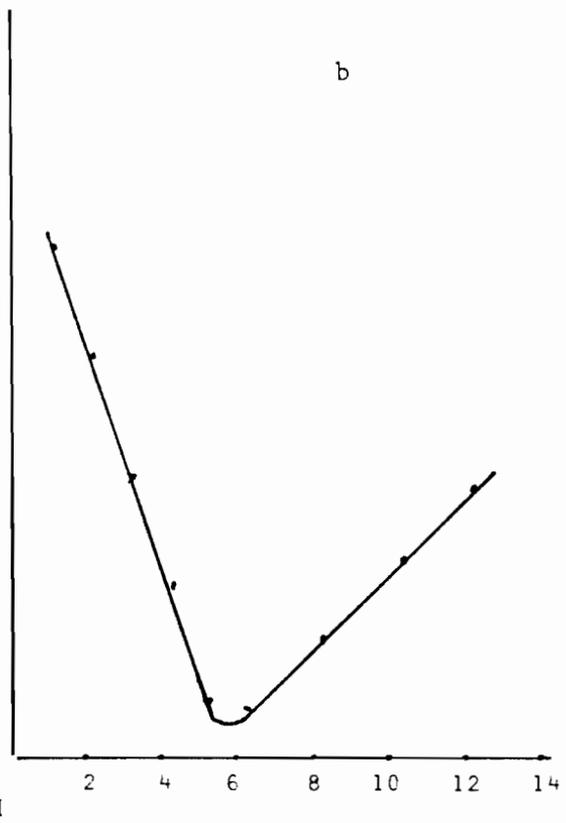


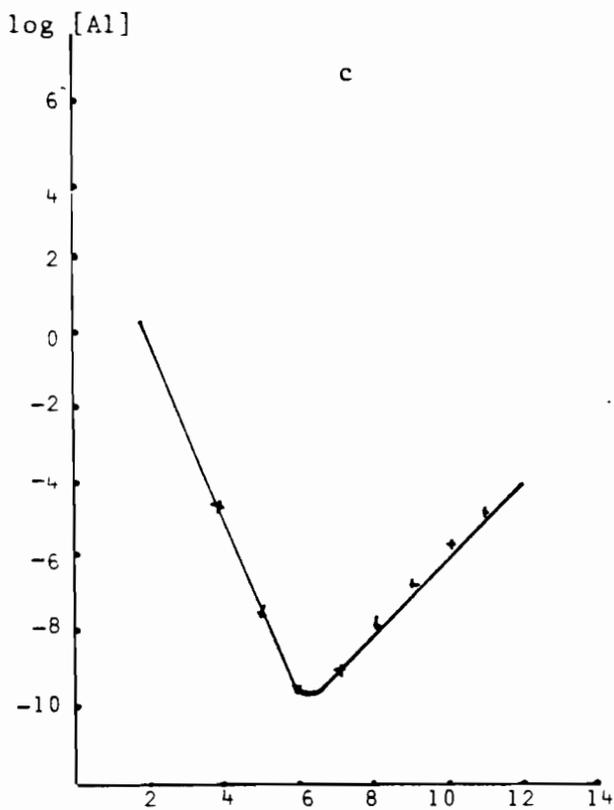
Fig.18-2 : Diagramme concentration/pH de l'aluminium en solution aqueuse. Les formes probables des ions aluminium correspondant à chaque pH sont indiqués. Mc LEAN 1976.



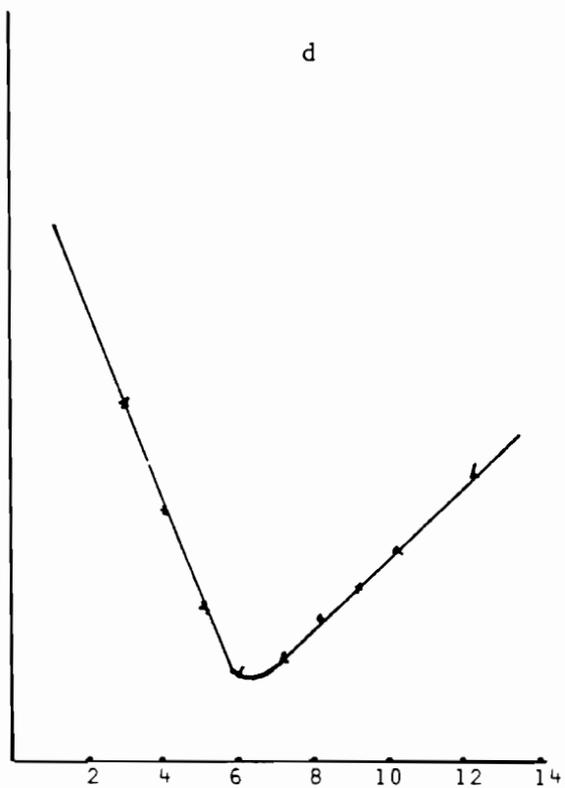
a) - d'après GARRELS et CHRIST, 1965



b) - d'après PARKS, 1972.



c) - d'après FRITZ et TARDY, 1973



d) - d'après GARDNER, 1970

Fig.18-1 : Diagrammes de solubilité de l'aluminium en fonction du pH

Al ₂ O ₃ %			
Ecorce terrestre	15,4	Carbonates	8
Granites	14	Grès et sables	5
Syéénites	17	Chlorites	7-25
Diorites	16	Illites	20-29
Gabbros	17	Vermiculites	11-20
Anorthosites	26-32	Smectites	19-28
Syéénites néphéliniques	15-25	Kaolinite	39,5
Schistes	20-22	Allophanes	30-40
Argiles	20-40	Gibbsite	65,5
Bauxites	45-60	Boehmite-Diaspore	85
		Corindon	52,9

Tableau 18-A : Teneur en oxyde d'aluminium de quelques roches et minéraux.

Orthoclases, plagioclases, zéolites
Micas dioctaédriques et trioctaédriques, chlorites
Amphiboles et Pyroxènes
Grenats et Epidotes
Silicates de métamorphisme
Minéraux argileux
Hydroxydes et oxydes

Tableau 18-B : Principales familles de minéraux contenant de l'aluminium.

Nombre de masse	27
Noyau	protons 13 neutrons 14
Nombre d'électrons sur la couche externe	3
Valence	3
Nombre de coordination	4 à 6
Rayon ionique	0,50 Å
Rapport $\rho = \frac{Al^{3+}}{O^{2-}}$	0,4
Structure stable	dans les roches : tétraèdre dans les sols : octaèdre
Ions en milieu acide	Al^{3+} $Al(OH)_2^+$ $Al(OH)^{2+}$
Ions en milieu alcalin	$Al(OH)_4^-$ ou AlO_2^-

Tableau 18-C : Caractéristiques de l'atome d'aluminium et des ions qui en dérivent.

		pKps ou pKc
$Al(OH)_3$ gibbsite	$\rightleftharpoons Al^{3+} + 3 OH^-$	33,5 à 34,1
$Al(OH)_3$ amorphe	$\rightleftharpoons Al^{3+} + 3 OH^-$	32,4
$Al(OH)^{2+}$	$\rightleftharpoons Al^{3+} + OH^-$	9,0
$Al(OH)_4^-$	$\rightleftharpoons Al(OH)_2^+ + 2 OH^-$	23,5
$Al_2Si_2O_5(OH)_4 + 5H_2O$	$\rightleftharpoons Al^{3+} + 2H_4SiO_4 + 6 OH^-$	77,3

Tableau 18-D : Produits de solubilité exprimés en pK_s des quelques ions et constituants alumineux. (pour les équations où tous les composants sont en solution il s'agit de pK_c)

2. RAPPEL DE QUELQUES DONNEES ESSENTIELLES SUR L'ALUMINIUM ET SES COMBINAISONS DANS LES ROCHES ET LES SOLS.

L'aluminium est présent dans un très grand nombre de *roches* et dans beaucoup de *minéraux* différents (tableaux 18-A et 18-B)⁽¹⁾. Le *nombre de coordination* le plus fréquent dans les roches est 4, tandis que ce nombre est le plus souvent 6 dans les constituants des sols.

Les caractéristiques de *l'atome* et des principaux *ions* sont résumées dans le tableau 18-C.

Les *produits de solubilité* des hydroxydes et ions importants et le *coefficient d'équilibre* de la dissolution de la kaolinite figurent au tableau 18-D ; tandis que les valeurs de l'énergie *libre de formation* ΔG_f° des produits alumineux principaux sont présentes au tableau 18-E. Rappelons ici que le problème de la variabilité de ces valeurs a été évoqué dans l'Introduction de la IIIème Partie.

(1). Les phosphates et sulfates d'aluminium seront développés dans les chapitres 19 et 22.

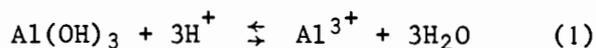
3. MISE EN SOLUTION DE QUELQUES CONSTITUANTS ALUMINEUX.

Déjà examinées à différentes reprises (voir Introduction III et Chapitre 14), les solubilités des hydroxydes et celles de la kaolinite seront considérées ici en fonction de paramètres qui peuvent varier dans la nature, telles la température, l'acidité, réglée par la pression partielle de CO₂, la cristallinité des produits initiaux, la présence ou l'absence de quartz ⁽¹⁾. Les conclusions tirées de cet examen seront confrontées aux constatations relevées sur le terrain.

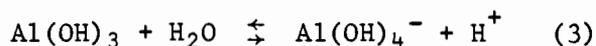
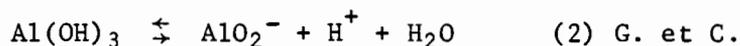
3.1. DISSOLUTION DE LA GIBBSITE.

Les équations fondamentales concernant la dissolution de la gibbsite sont les suivantes :

En milieu acide :



En milieu alcalin, deux formulations possibles :



Dans le premier cas, il y a consommation d'ions H⁺ ; dans le second, il y a production d'ions H⁺.

A. Dissolution en milieu acide.

a). Application de la loi d'action de masse à l'équation ⁽¹⁾ ;

$$K = \frac{[\text{Al}^{3+}]}{[\text{H}^+]^3} \quad \text{d'où } \log K = \log \frac{[\text{Al}^{3+}]}{[\text{H}^+]^3}$$

(1). Les travaux sur lesquels on s'appuie ici sont ceux de GARRELS et CHRIST, 1967 ; KITTRICK, 1966 ; HUANG et KELLER, 1970 ; PARKS, 1972 ; FRITZ et TARDY, 1973.

b). Calcul de l'énergie libre de réaction (en utilisant les valeurs proposées par GARRELS et CHRIST)⁽¹⁾.

$$\Delta G_r^\circ = -115,0 + 3(-56,7) - (-274,2)$$

$$\Delta G_r^\circ = -10,9 \text{ Kcal mole}^{-1}$$

$$\log K = \frac{-10,9}{-1,364} = + 7,9 = \log \frac{[Al^{3+}]}{[H^+]^3}$$

d'où :

$$\log [Al^{3+}] = 7,9 - 3pH$$

De ces résultats, on peut tirer les enseignements suivants :

- La dissolution doit s'effectuer sans difficulté, puisque l'énergie libre de réaction est négative (-10,9 Kcal mole⁻¹).

- Log [Al³⁺] varie de manière linéaire avec le pH . Lorsque le pH augmente, la concentration en Al³⁺ dissous diminue.

Calcul des valeurs correspondant aux pH 1,3,5 et 7.

pH	[Al ³⁺] mole l ⁻¹	[Al] g l ⁻¹
1	10 ^{4,9}	21,4 × 10 ⁵
3	10 ^{-1,1}	21,4 × 10 ⁻¹
5	10 ^{-7,1}	21,4 × 10 ⁻⁷
7	10 ^{-14,1}	21,4 × 10 ⁻¹⁴

Ces résultats démontrent qu'à partir de pH 5, la solubilité de l'aluminium devient extrêmement faible.

B. Dissolution en milieu alcalin (Equation (2))⁽¹⁾.

a). Application de la loi d'action de masse :

$$K = [AlO_2^-][H^+]$$

d'où :

$$\log K = \log [AlO_2^-] + \log [H^+]$$

(1). GARRELS et CHRIST, 1967.

b). Calcul de l'énergie libre de réaction (d'après les valeurs de GARRELS et CHRIST).

$$\Delta G_R^\circ = [-200,7 - 56,7] - [-274,2]$$

$$\Delta G_R = +26,8 \text{ Kcal/mole}$$

d'où $\log K = -\frac{16,8}{1,364} = -12,4$

$$\log [AlO_2^-] = \text{pH} - 12,4$$

D'après ces résultats :

- L'énergie libre de réaction étant positive, la tendance est à la formation de gibbsite et non d'aluminate.

- La variation de la concentration, exprimée en $\log [AlO_2^-]$, avec le pH est linéaire, mais la pente est cette fois différente.

- On peut en calculer quelques points :

1 mole AlO_2^-	\sim	27 + 32 = 59 g	
pH		$[AlO_2^-] \text{ mole}^{-1}$	$[Al] \text{ g l}^{-1}$
2		$10^{-10,4}$	$1,79 \times 10^{-11}$
9		$10^{-3,4}$	$1,79 \times 10^{-4}$
11		$10^{-1,4}$	$1,79 \times 10^{-2}$
13		$10^{+0,6}$	1,79

- Le tracé des deux droites sur un diagramme (Fig. 18-1) délimite trois zones : une zone centrale correspondant à la stabilité de la gibbsite, une zone correspondant aux pH acides où prédominent les ions Al^{3+} , une zone correspondant aux pH alcalins où prédominent les ions AlO_2^- . Ces deux droites se coupent à un point correspondant à pH 5,1 où les ions Al^{3+} et AlO_2^- sont en quantités égales.

- La transformation des concentrations, (exprimées en log), par des ppm, remplace les deux droites inclinées des figures 18-1 par la courbe de la figure 18-2 avec deux branches quasi-verticales.

C. Autres calculs permettant l'établissement des deux droites.

Il est à remarquer la diversité des valeurs proposées pour ΔG_r° ; par ailleurs, il est possible pour la dissolution en milieu alcalin, de se baser sur l'équation (3) ; on peut également calculer les résultats de cette équation en Al^{3+} et non en $Al(OH)_4^-$.

Dans les calculs suivants, on a utilisé⁽¹⁾, pour $Al(OH)_4^-$ et $Al(OH)_3$, les valeurs -312,0 et -275,0 KCal.

$$K = [Al(OH)_4^-][H^+] \quad \log K = \log [Al(OH)_4^-] + \log [H^+]$$

$$\Delta G_r^\circ = [-312,0] - [-275,0 \quad -56,7]$$

$$\Delta G_r^\circ = +19,7 \text{ KCal}$$

$$\log K = -\frac{19,7}{1,364} = -14,4$$

$$\log [Al(OH)_4^-] = \text{pH} - 14,4$$

La droite correspondant à cette fonction se trouve être parallèle à celle de l'équation obtenue avec $[AlO_2^-]$

On passe de $Al(OH)_4^-$ à Al^{3+} à l'aide du coefficient $\frac{27}{95} = 0,28$

$$\log [Al^{3+}] = \log [Al(OH)_4^-] \cdot [0,28]$$

$$= \log [Al(OH)_4^-] + \log 0,28$$

$$= \log [Al(OH)_4^-] - 0,56$$

$$\log [Al^{3+}] = \text{pH} - 15,0 \quad \text{dissolution alcaline}$$

Equation correspondant à la dissolution acide :

$$\log [Al^{3+}] = 6,0 - 3\text{pH}$$

Si la dissolution des droites se trouve être similaire à celles de GARRELS et CHRIST, elles sont nettement décalées. Le point d'intersection se situe à pH 5,4 (Fig.18-1b) et la valeur correspondante de $\log [Al^{3+}]$ est -9,6. Des calculs identiques ont été effectués avec les valeurs proposées par FRITZ et TARDY⁽²⁾ (Fig.18-1c) et GARDNER⁽³⁾ (Fig.18-1c).

(1). PARKS, 1972 ; (2). FRITZ et TARDY, 1973 ; (3). GARDNER, 1970.

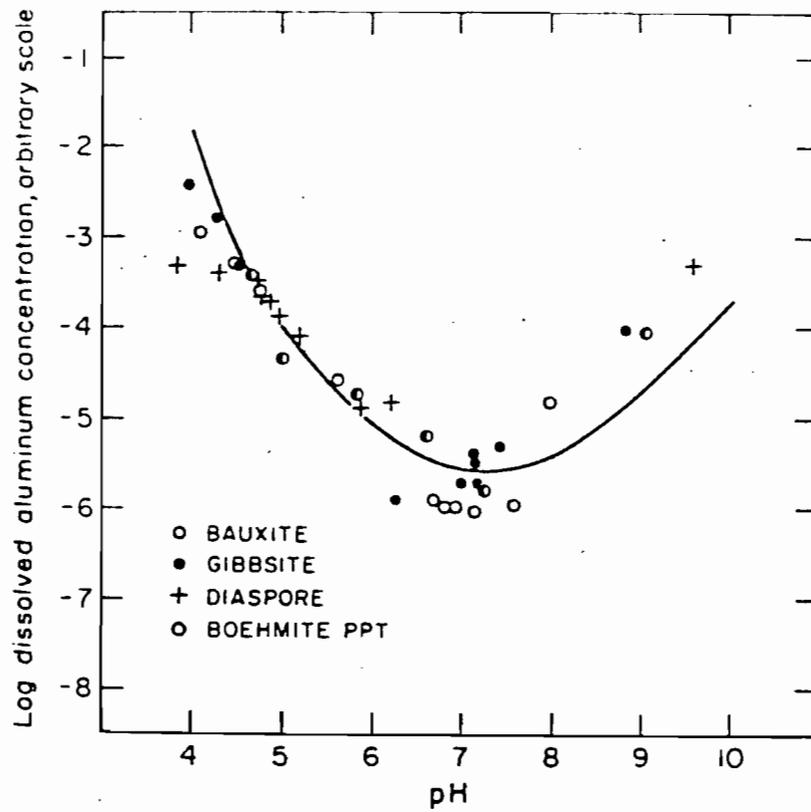


Fig.18-3 : Solubilité de Al à partir d'hydroxydes, en fonction du pH, d'après les données de RAUPACH, 1963 : température 20°C et solution 0,01 m de K_2SO_4 - Cité par PARKS, 1972.

Il est intéressant de comparer cet ensemble de résultats aux valeurs mesurées par RAUPACH (1963) (cf. Fig. 18-3), qui propose comme résultat pH 7 et $\log [Al^{3+}] = -6$. Ceci tend à prouver qu'il n'y a pas accord sur tous les paramètres intervenant dans la dissolution des hydroxydes.

D. *Facteurs de variation de la solubilité de la gibbsite* (FRITZ et TARDY (1973)).

Signalons que le point commun des droites est pH = 6,2 et $\log [Al^{3+}] = -8,6$ (Fig. 18-1c) et pour étudier les résultats obtenus par GARDNER on se reporte à la Figure 18-1d.

Diverses influences provoquent des déplacements des droites de la figure 18-1⁽¹⁾.

a). L'*influence* du pH initial porte sur la nature de la réaction en cause et sur les quantités d'aluminium en solution.

Lorsque le pH initial est très acide (pH = 3) la réaction représentée par l'équation (1) est seule en cause. Des quantités importantes d'aluminium passent en solution.

En milieu neutre, c'est l'équation (2) ou (3) qui intervient, les quantités d'aluminium en solution sont alors très faibles.

En milieu alcalin la forme dissoute est essentiellement $Al(OH)_4^{-}$.

b). La *cristallinité* du produit intervient également sur la valeur de l'énergie libre de formation⁽²⁾.

- . Une gibbsite très bien cristallisée pour $\Delta G_f^\circ = -275,3$ KITTRICK
- . Une gibbsite bien cristallisée $\Delta G_f^\circ = -274,2$ GARRELS et CHRIST
- . Une gibbsite très mal cristallisée (amorphe) $\Delta G_f^\circ = -271,3$ F. et S.

Le calcul de l'énergie libre de réaction apporte en utilisant les trois valeurs précédentes, les résultats suivants :

(1). PARKS, 1972 ; FRITZ et TARDY, 1973 ; GARRELS et CHRIST, 1967 ; GARDNER, 1970 ; (2). KITTRICK, 1966 ; GARRELS et CHRIST, 1967 ; FEITKNECHT et SCHINDLER, 1963 .

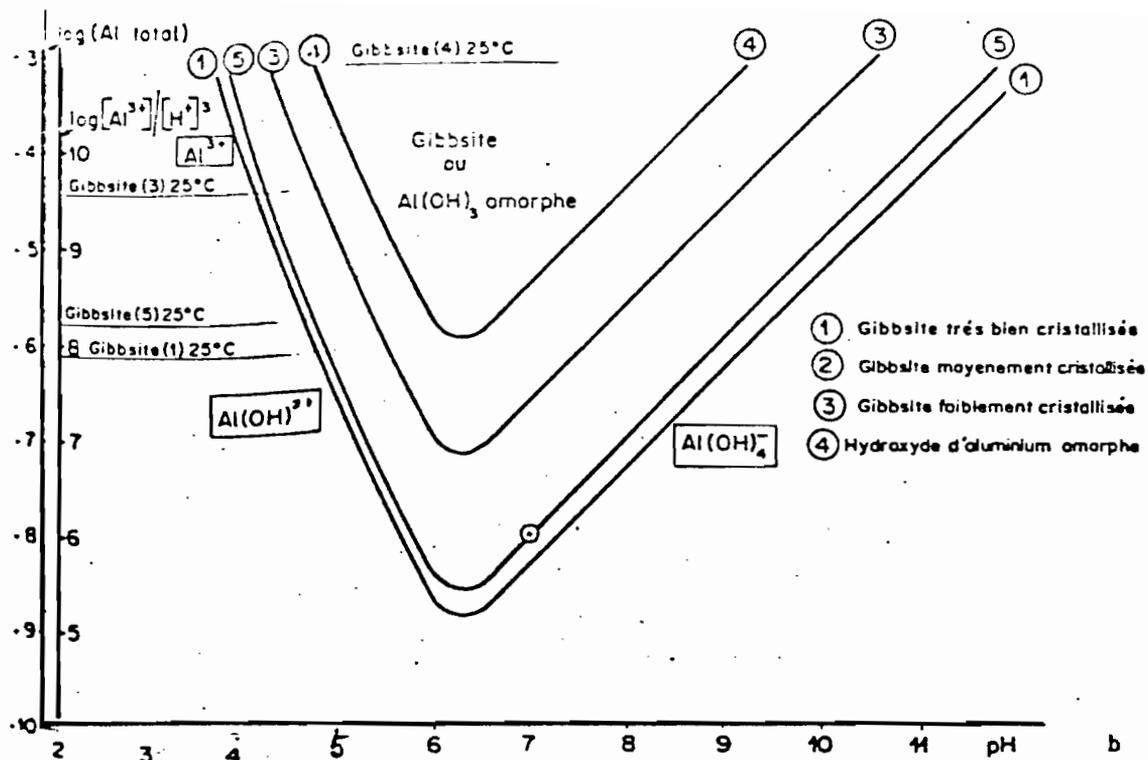


Fig.18-4 : Variation de la dissolution de la gibbsite en fonction du degré de cristallinité d'après FRITZ et TARDY, 1973.

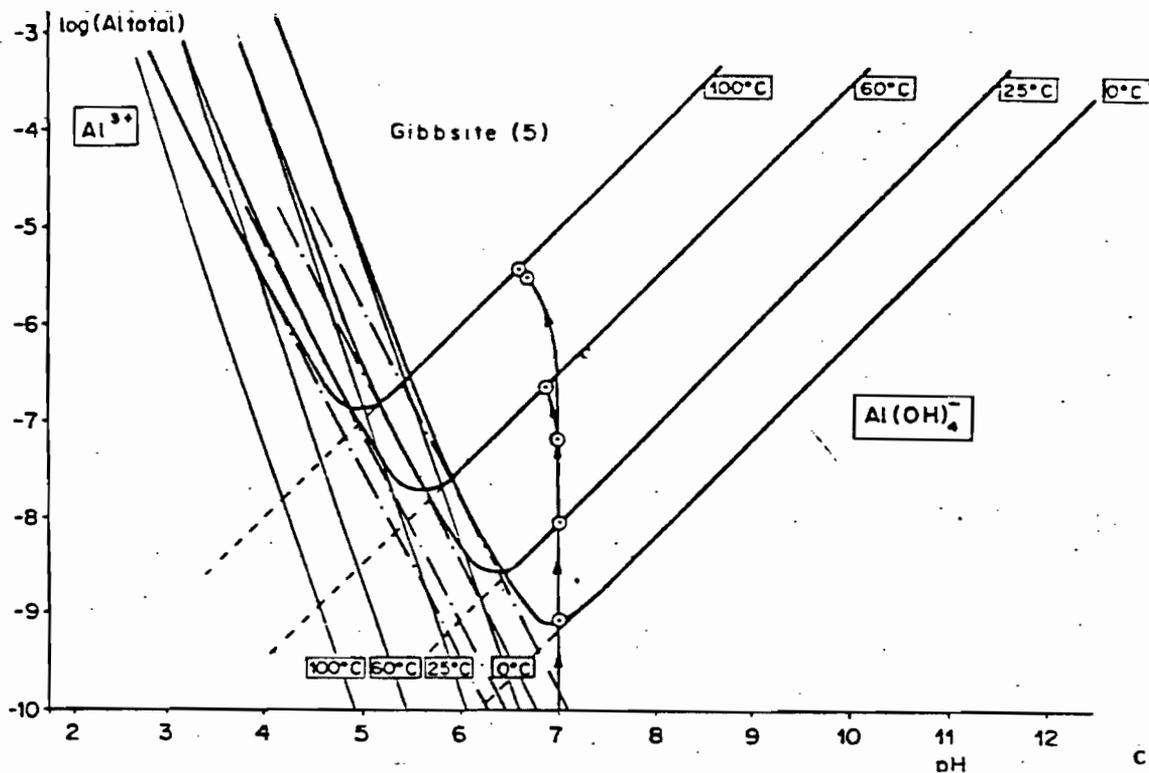


Fig.18-5 : Variation de la dissolution de la gibbsite en fonction de la température d'après FRITZ et TARDY, 1973.

Résultats obtenus à pH 3

ΔG_f°	ΔG_r°	log K	log [Al ³⁺]	[Al] g/l
-275,3	+ 9,8	7,2	-1,8	0,43 8,1 10 ⁻²
-274,2	+10,9	7,9	-1,1	2,14 25,4 10 ⁻²
-271,3	+13,8	10,1	+1,1	340 2700 10 ⁻²

Les courbes de répartition des formes d'aluminium en fonction du pH (Fig.18-4) montrent que les solubilités sont beaucoup plus fortes pour les formes amorphes que pour les formes bien cristallisées : les formes amorphes sont approximativement **800** fois plus solubles que les formes cristallisées.

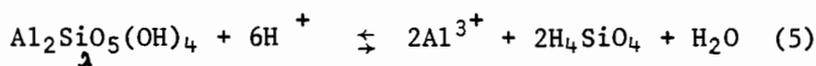
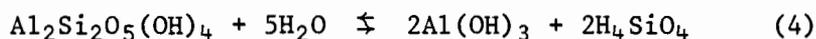
c). Influence de la *pression partielle* de CO₂. L'augmentation de la pression partielle de gaz carbonique s'accompagne d'un abaissement du pH. Il est donc normal qu'une telle augmentation se traduise par une solubilité accrue de la gibbsite. FRITZ et TARDY (1973) indiquent que, pour des pressions partielles de CO₂ de 10^{-3,5} (celle de l'atmosphère) 10^{-2,5} et 10^{-1,5} (pressions que l'on peut trouver dans les horizons humifères du sol), les teneurs en aluminium dissous sont respectivement de 0,21 x 10⁻², 0,12 et 2,46 ppm.

d). Influence de la *température*. La solubilité de la gibbsite est influencée par les variations des coefficients de dissociation des espèces présentes et en particulier celui de l'eau (qui varie de -14,9 à 0°C à -14,0 à 25°C, -13,0 à 60°C et -12,3 à 100°C). Les courbes sont décalées vers la gauche, ce qui traduit une augmentation de la solubilité lorsque la température s'accroît. A pH 8 par exemple, la solubilité passe de 10⁻⁸ à 10⁻⁵. Par contre, à pH 4,5, la solubilité diminue avec la température puisqu'elle passe de 10⁻⁴ à 0°C à 10^{-6,5} à 100°C (Fig.18-5).

3.2. DISSOLUTION DE LA KAOLINITE.

La *dissolution* de la *kaolinite* est un problème non moins important que celui de la gibbsite. On a constaté depuis longtemps, sur le terrain, que la kaolinite est remplacée dans les profils par la gibbsite. Mais, celle-ci peut être dissoute de manière congruente. Un certain nombre de constituants supplémentaires comme le quartz peuvent intervenir, ainsi que des facteurs tels que la température, la teneur initiale de silice en solution, le pH etc.

Deux équations sont possibles :



A. *Dissolution non congruente de la kaolinite* (Equation (4)).

Application de la loi d'action de masse :

$$K = [\text{H}_4\text{SiO}_4]^2$$

$$\text{d'où } 1/2 \log K = \log [\text{H}_4\text{SiO}_4]$$

Calcul de l'énergie libre de réaction :

$$\begin{aligned} \Delta G_r^\circ &= 2(-274,2) + 2(-313,0) - [(-903,8) + 5(-56,7)] \\ &= -1174,4 + 1187,3 = 12,9 \text{ KCal/mole} \end{aligned}$$

$$\text{d'où } 12,9 = -1,364 \log K$$

En portant la valeur de $\log K$ dans l'équation précédente, on trouve $1/2 (-9,45) = \log [\text{H}_4\text{SiO}_4]$

$$[\text{H}_4\text{SiO}_4] = 10^{-4,7} \text{ mole l}^{-1}$$

$$\text{où } \text{pH}_4\text{SiO}_4 = +4,7$$

$$1,99 \times 96 \times 10^{-5} = 191.10^{-5} \text{ g l}^{-1} \text{ ou } 1,91 \text{ ppm}$$

$$\text{Soit en } \text{H}_4\text{SiO}_4 = 2,2 \times 10^{-5} \times 96 \text{ g/l ou } 2,11 \text{ ppm}$$

$$\text{en } \text{SiO}_2 = 2,2 \times 10^{-5} \times 60 \text{ g/l ou } 1,32 \text{ ppm}$$

$$1,99 \times 60 \times 10^{-5} = 119.10^{-5} \text{ g l}^{-1} \text{ ou } 1,19 \text{ ppm}$$

De ces premiers résultats, on peut déduire quelques enseignements :

- ΔG_r° est positif ; par conséquent les réactifs sont plus stables que les produits de la réaction ; sitôt formé, l'acide silicique doit être éliminé pour que la gibbsite puisse se maintenir.

- Au-dessous des teneurs en silice calculées, l'existence de la gibbsite est possible ; au-dessus de cette teneur, la recombinaison a lieu pour former de la kaolinite.

- La kaolinite est donc un constituant particulièrement stable et fréquent. Il faut que soient réalisées des conditions de drainage particulièrement fortes pour que la concentration de la silice puisse descendre au-dessous de 1,19 ppm. On a vu, au chapitre précédent, que les teneurs en silice des eaux douces de surface étaient en général 10 fois supérieures ; d'où l'importance de cette valeur limite pour la genèse des bauxites. Ceci signifie que la teneur en silice des solutions naturelles est toujours favorable à la kaolinite et non à la gibbsite qui ne sera synthétisée que dans des conditions très particulières et limitées.

B. *Dissolution congruente de la kaolinite.* La kaolinite disparaît entièrement (Equation (5)).

Application de la loi d'action de masse :

$$K = \frac{[\text{Al}^{3+}]^2}{[\text{H}^+]^6} \cdot [\text{H}_4\text{SiO}_4]^2 \quad \text{d'où}$$

$$1/2 \log K = \log \frac{[\text{Al}^{3+}]}{[\text{H}^+]^3} + \log [\text{H}_4\text{SiO}_4]$$

Calcul de l'énergie libre de réaction :

$$\begin{aligned} \Delta G_r^\circ &= 2(-115,0) + 2(-313,0) + (-56,7) - (-903,8) \\ &= -912,7 + 903,8 \end{aligned}$$

$$\Delta G_r^\circ = -8,9 \text{ Kcal}$$

$$\text{D'où } \log K = \frac{-8,9}{-1,364} = +6,5$$

En portant la valeur de $\log K$ dans l'équation précédente on obtient :

$$\log [H_4SiO_4] = 3,25 - \log \frac{[Al^{3+}]}{[H^+]^3}$$

qui peut s'écrire :

$$p [H_4SiO_4] = 3,25 + p Al + 3 pH$$

C. Facteurs de variation de la solubilité de la kaolinite.

En présence d'ions H^+ , la kaolinite est instable ; la valeur de ΔG_r° est négative. Différentes possibilités peuvent être envisagées en fonction de l'acidité et de la présence ou non de quartz, en fonction de la température.

a). Cas d'une dissolution dans de l'eau à pH 6. On peut considérer que cette eau est proche de l'eau de pluie en équilibre avec le CO_2 de l'atmosphère (cf. Chapitre 16). Dans la figure 18-6 on a porté les droites de solubilités du quartz, celle de la gibbsite et de la kaolinite (cf. Fig. 14-5) pour pH 6. La ligne A B C représente la dissolution congruente de la kaolinite dans l'eau pure. Si une eau de pluie venant au contact de la kaolinite contient, par exemple, $10^{-15}Si$ et $10^{-15}Al$, au point A, la composition de l'eau va suivre la ligne A B C où l'équilibre avec la kaolinite sera atteinte au point C pour $10^{-6,7}Si$ et $10^{-6,7}Al$. Toutefois, avant d'atteindre le point C, la solution va rencontrer la ligne de solubilité de la gibbsite au point B et la gibbsite va précipiter. La solution se déplace alors le long de la droite B D jusqu'au point D, où l'équilibre avec la gibbsite et la kaolinite sera atteint ; pour Si $10^{-4,6}$ et Al $10^{-8,8}$. Les lignes en tireté correspondent à des solutions de concentrations différentes de Al et Si.

Toutes les solutions qui contiennent moins de $10^{-4,6}$ moles par litre de silice vont recouper la ligne de la gibbsite avant celle de la kaolinite. Cependant, celles qui ont une concentration en silice supérieure à $10^{-4,6}$ mole/litre vont couper la ligne de la kaolinite avant celle de la gibbsite.

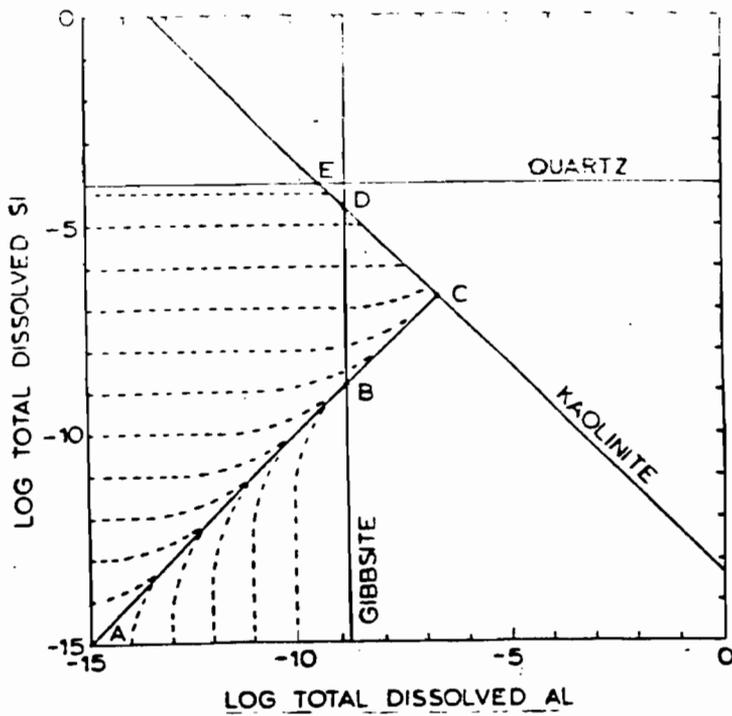


Fig.18-6

Solubilité du quartz, de la kaolinite et de la gibbsite à pH 6.
 A B C - ligne de dissolution congruente de la kaolinite.
 GARDNER, 1970.

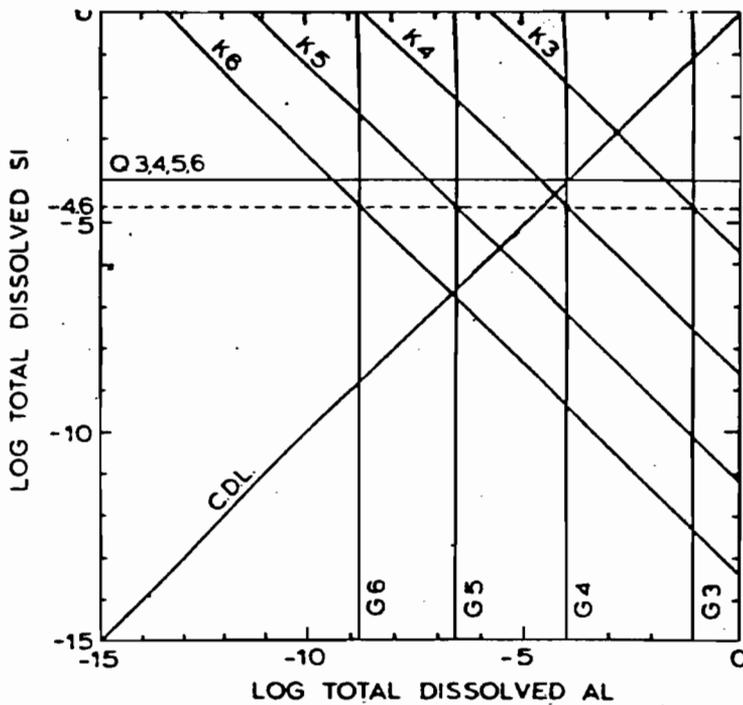


Fig.18-7

Solubilité du quartz, kaolinite et gibbsite à des pH de 3 à 6.
 C D L - ligne de dissolution congruente de la kaolinite.
 GARDNER, 1970

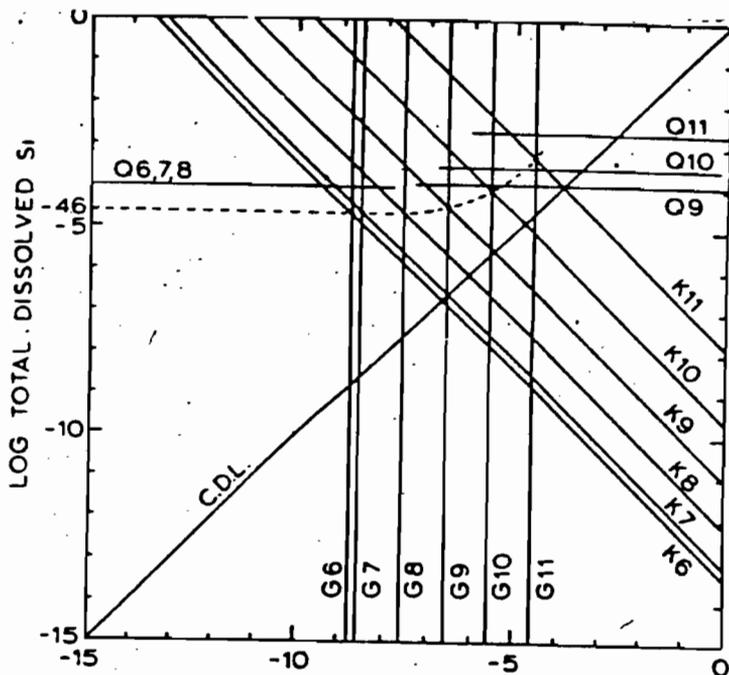


Fig. 18-8

Solubilité du quartz, de la kaolinite et de la gibbsite à pH de 6 à 11.
 GARDNER, 1970

Ainsi pour des solutions où la concentration de silice est inférieure à $10^{-4,6}$, la gibbsite apparaîtra au cours de la dissolution de la kaolinite (équation 4), tandis que pour des concentrations supérieures, la kaolinite se dissoudra sans résidu (équation 5).

Variations avec le pH.

Si on diminue le pH jusqu'à 3 (Fig.18-7 et 8), on constate que pour les valeurs de pH inférieures à 8 les droites de solubilité de la kaolinite et de la gibbsite se coupent à la ligne $Si = 10^{-4,6}$. Ainsi, quelles que soient les conditions tampon du mélange, à $pH < 8,0$, la gibbsite ne peut pas apparaître si la concentration en silice n'est pas inférieure à $10^{-4,6}$. Pour des pH supérieurs à 8,0 le maximum possible de teneur en silice est à pH 11 de $Si = 10^{-3,4}$ mole/litre.

A pH 4 et moins, la ligne de dissolution congruente coupe la droite de la kaolinite avant d'atteindre celle de la gibbsite. Ceci veut dire qu'à pH 4 et moins, la kaolinite se dissout sans laisser de résidu gibbsitique. La gibbsite ne peut apparaître qu'au-dessus de pH 4,2.

Variations avec la température.

"L'augmentation de la température provoque une augmentation de la solubilité de la gibbsite et de la kaolinite. Plus la température est élevée, plus les quantités de kaolinite dissoute et de gibbsite précipitée sont importantes". FRITZ et TARDY, 1973.

Influence du quartz.

Lorsque du quartz est présent dans le sol, l'équilibre sera atteint au point E (intersection quartz et kaolinite) quel que soit le pH, la ligne de la gibbsite ne sera jamais recoupée. La gibbsite ne peut se former dans ce système avant que tout le quartz n'ait été

dissous, ou bien recouvert par des revêtements argileux imperméables.

Influence de la cristallinité.

Des mesures qui tiennent compte que l'énergie libre de formation de l'alumine amorphe est différente de celle de la gibbsite cristallisée, montrent que la concentration initiale de silice doit être inférieure à $10^{-6,3}$ mole/litre et que le pH minimum pour la précipitation de $\text{Al}(\text{OH})_3$ amorphe à partir de la dissolution de la kaolinite est 5,6 (et non 3,8 pour la gibbsite bien cristallisée).

3.3. CONCLUSIONS TIREES DES RESULTATS OBTENUS.

Etude des profils contenant des accumulations de gibbsite : FRITZ et TARDY (1973) ont examiné les profils formés à partir de roches sans quartz et avec quartz.

Dans le premier cas, la gibbsite se forme au sommet des profils tandis qu'en profondeur la kaolinite précipite. Le pH, lié à la pression partielle de CO_2 , ne paraît pas avoir d'influence sur la quantité de kaolinite dissoute ou de gibbsite précipitée. Une partie de la gibbsite est dissoute au sommet des profils, et reprécipite au contact entre la gibbsite et la kaolinite.

Dans le second cas, présence de quartz, on obtient du haut vers le bas la superposition de trois horizons, le premier à gibbsite pure, le second à kaolinite pure, le dernier à kaolinite plus quartz.

Dans les deux cas, les vitesses de dissolution ont pu être calculées. Dans le premier, le contact gibbsite/kaolinite s'approfondit de 1 mètre tous les 300.000 ans ; l'horizon gibbsitique s'épaissit de 1 mètre tous les 350.000 ans. Dans le second cas (sol sur granite) il faut 210.000 ans pour dissoudre le quartz sur 1 mètre. Le sommet de l'horizon gibbsitique se détruit, par le haut, de 1 mètre tous les 2.000.000 d'années.

La vérification de ces données sur le terrain est permise par l'examen de certains profils riches en gibbsite et soumis à l'exploitation pour l'aluminium. GARDNER⁽¹⁾ cite le gisement de Weipa en Australie où la bauxite surmonte une roche riche en quartz. La gibbsite ne peut s'accumuler que lorsque la majeure partie du quartz a été éliminée (le résidu quartzeux est seulement de 10%).

Mais, par ailleurs, il existe encore de nombreux profils où subsistent *ensemble* quartz, kaolinite et gibbsite alors que les thermodynamiciens considèrent, sur la base de calculs analogues à ceux présentés plus haut, que seuls les couples quartz-kaolinite ou kaolinite-gibbsite sont possibles. Dans le sud-est des U.S.A.⁽²⁾, le mélange ternaire est très fréquent ; tandis que CHESWORTH et DEJOU (1980) le découvrent également sur granite dans le Massif Central en France. Ils estiment qu'il s'agit d'un équilibre local au niveau des minéraux et s'interrogent sur l'application aux sols des résultats précédents. Il est toujours bon de rappeler que le milieu sol est complexe, ouvert, et que, peut être, trop rapidement, on lui étend les résultats obtenus au laboratoire.

Une autre série de conclusions concerne la *podzolisation*. FRITZ et TARDY suggèrent que les résultats précédents peuvent aider à la compréhension de la podzolisation "la silice s'individualise dans les étapes les plus avancées de la podzolisation. Lorsque le pH est bas et la teneur initiale élevée, la podzolisation est favorisée.. un abaissement de la température favorisera la podzolisation..."

La connaissance que l'on a, généralement, de la podzolisation indique qu'il s'agit de la destruction de minéraux divers sous l'influence de solutions organiques acides très agressives qui chélatent et transportent fer et aluminium vers la partie inférieure des profils.

(1). GARDNER, 1970, cite LOUGHNAN et BAYLISS, 1961 ; (2). Dans la majorité des ultisols décrits par les auteurs américains.

	ΔG_f°		Auteurs
Al^{3+}_{aq}	-115,0	-116,0	G. et C. (1967) K. (1966)
$Al(OH)^{2+}$	-164,8	-165,8	" "
$Al(OH)_2^+$	-217,5		" "
$Al(OH)_4^-$	-309,8	-312,7	P. (1972)
AlO_2^-	-200,7		G. et C. (1967)
$Al(OH)_3_s$ gibbsite	-273,3	-275,3	K. (1966) W. et al (1966) P. (1972)
" " bayérite	-274,6		"
" " amorphe	-271,3	271,9	"
$AlOOH_s$ boehmite	-218,7		"
" " diaspore	-219,5		"
$Al_2Si_2O_5(OH)_4_s$ kaolinite	-902,9		K. (1966)
$Al_2O_3_s$ corindon	-378,2		P. (1972)

Tableau 18-E : Valeurs de l'énergie libre de formation ΔG_f° de produits alumineux en KCal/mole.

G. et C. : GARRELS ET CHRIST (1967)
K : KITTRICK (1966)
P : PARKS (1972)

Là, les liaisons se rompent et il se dépose du fer, de l'aluminium et de la matière organique. Pour que ce déplacement ait lieu, il faut que le matériau soit suffisamment perméable (et tous les matériaux où abonde le quartz sont favorables), avec peu d'argile et peu de fer. Il n'y a donc pas formation de quartz mais au contraire destruction, et réduction de la taille des grains existants. Par ailleurs, si la podzolisation ne peut se produire qu'avec des précipitations importantes, elle est indépendante de la température. La podzolisation a lieu dans les régions boréales, certes, mais aussi et en abondance dans les régions intertropicales humides, chaque fois que le matériau est suffisamment sableux. L'accumulation du quartz dans les profils n'est pas due à une synthèse mais résulte du départ de tous les autres constituants.

Par conséquent, on ne peut opposer bauxitisation et podzolisation. S'il est logique de considérer qu'en pays froid l'individualisation d'hydroxydes d'aluminium est très ralentie, mais non annulée, la podzolisation est un processus d'une toute autre nature et peut se produire sous toutes les températures.

Les observations relatives à la présence d'hydroxydes d'aluminium dans les sols des pays tempérés se multiplient depuis DEJOU et al⁽¹⁾ et WILSON⁽²⁾.

(1). DEJOU, GUYOT, PEDRO, CHAUMONT, ANTOINE, 1970 ; (2). WILSON, 1969.

4. L'ACCUMULATION DES HYDROXYDES D'ALUMINIUM.

Tous les calculs effectués dans les pages précédentes et au chapitre 17 tendent d'une part à montrer la très faible solubilité des hydroxydes d'aluminium, et, d'autre part, la très grande réactivité de l'ion aluminium pour l'acide silicique. Ce qui renforce l'idée de la très faible mobilité de l'aluminium. C'est seulement au cours de la podzolisation qu'une certaine mobilité de l'aluminium peut être constatée, mais qui ne porte que sur une quantité très réduite⁽¹⁾ de cet ion ; le pourcentage ne dépasse guère quelques unités. Par conséquent, ce n'est pas par ce processus que vont se produire les accumulations d'aluminium dans les sols.

L'accumulation d'aluminium, sous forme de minéraux argileux s'effectue partout, sans difficulté apparente. Les minéraux varient suivant la latitude ainsi que l'on montré PEDRO (1968) et MILLOT (1964). En fait, cette accumulation est également fonction du temps. Tous les minéraux à structure "compliquée" avec deux couches de tétraèdres de silice, avec des substitutions abondantes dans les couches tétraédriques et octaédriques, correspondent toujours à des pédogenèses récentes, tandis que les minéraux argileux 1/1 sont, au contraire, à mettre en relation avec des sols beaucoup plus anciens.

L'accumulation d'hydroxydes d'aluminium s'effectue dans de nombreux sols, mais de manière modérée⁽²⁾ la plupart du temps. L'accumulation s'effectue de manière considérable dans un petit nombre de cas, mais^{est} importante du point de vue économique. Les accumulations portent alors le nom de "*bauxite*", d'après le village des Baux de Provence où ils furent décrits par BERTHIER en 1821 pour la première fois.

Les constituants essentiels en sont la *gibbsite* $\text{Al}(\text{OH})_3$ et la boehmite AlOOH . Les autres hydroxydes, bayerite ou diaspore ou nord-

(1). Souvent moins d'un pour cent ; (2). Quelques pour cent.

trandite sont très rarement observés. Quelque soit le mode de gisement de ces hydroxydes, on s'accorde maintenant pour reconnaître que, à un moment ou un autre, ces hydroxydes se sont formés et accumulés dans des conditions analogues à celles que l'on observe dans la partie de la zone intertropicale où règnent des pluies abondantes et chaudes. On constate que ces hydroxydes sont associés, soit à des roches éruptives ou plutoniques sans quartz (basaltes, syénites, diorites etc), - les gisements affleurent alors le plus souvent à l'air libre -, soit à des roches calcaires enfouies sous de fortes épaisseurs d'autres sédiments. L'habitude veut que l'on désigne les premières sous le nom de "*bauxites latéritiques*" ou "*bauxites aériennes*" et les secondes sous le nom de "*bauxites de karst*". Pour des raisons de simplicité, ces appellations seront conservées ici. On s'efforcera de définir le mieux possible leurs caractéristiques actuelles et de tirer au clair leur mode de formation.

A. *Les Bauxites latéritiques, associées à des roches non calcaires.*

La connaissance de l'existence de quantités importantes d'hydroxydes d'aluminium dans un sol tropical remonte aux travaux de BAUER (1898) qui les mit en évidence aux Seychelles. Par la suite, grâce à A. LACROIX (1913-1926), à J.B. HARRISON (1933), à HARRASSOWITZ (1926) et de bien d'autres, ces produits furent identifiés à Madagascar, en Guinée, en Guyane, en Inde et ailleurs.

Ces hydroxydes d'aluminium se présentent sous des apparences variées : elles peuvent être *diffuses*, c'est-à-dire sous de fins cristallites qu'il est impossible de voir à l'oeil ou à la loupe, mais que la microscopie optique ou électronique, ou la diffraction de rayons X permettent d'identifier ; elles peuvent être également sous forme d'*amas* blancs ou rosés de taille variable (quelques millimètres ou décimètres) où des cristaux peuvent être visibles. L'envahissement de l'horizon peut être important, continu, épais (plusieurs mètres) ; on observe des étendues souvent très vastes, au point que l'accumulation en alumine qu'elle représente intéresse les mineurs. Mais toutes

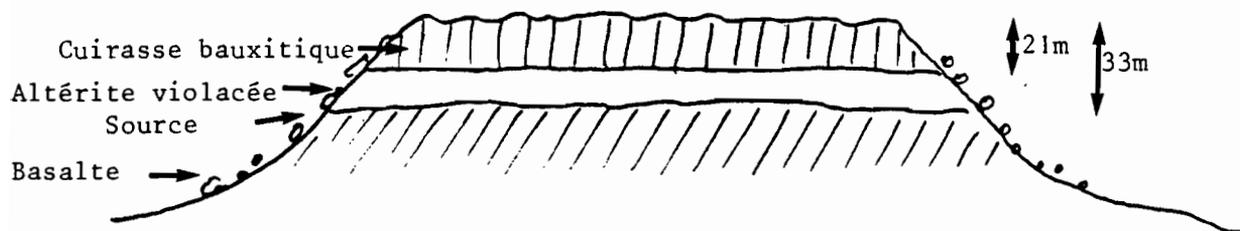


Fig. 18-9 : Plateau Brigitte dans le Ngaoundal (Alt. 1352m)
(Adamaoua, Cameroun central)

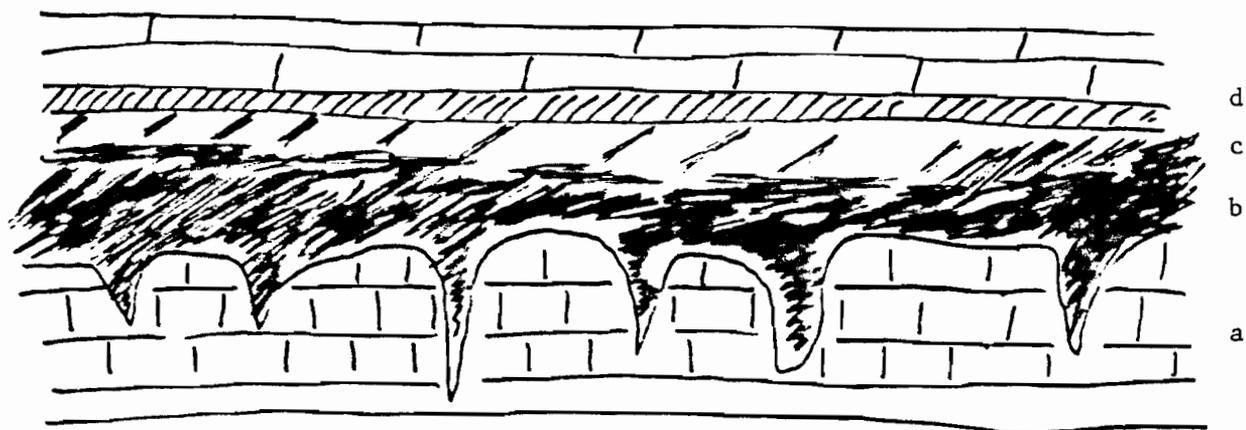


Fig.18-10 : Coupe schématique d'un gisement de bauxite de karst.
a - calcaire karstique du mur
b - bauxite rouge
c - bauxite rose ou blanche
d - lignite et calcaire du toit.

ces accumulations s'inscrivent dans une pédogenèse, car elles appartiennent à un profil où l'on peut distinguer à partir d'une roche-mère, un matériau altéré et des horizons dans lesquels s'opère l'accumulation des hydroxydes d'aluminium. Cette filiation qui n'est contestée par personne a été étudiée tout particulièrement au Cameroun, sur le plateau de l'Adamaoua, par NICOLAS et BELINGA (1969) et BELINGA (1972).

Le plateau de l'Adamaoua présente une altitude moyenne de 1200 mètres. Par endroits, on distingue de petits plateaux à une altitude de 1300-1400 m. Ceux-ci sont très plats, bordés d'une corniche souvent abrupte et couronnés par une cuirasse bauxitique. L'examen de coupes creusées à l'aide de puits sur ces plateaux permet d'observer la succession suivante du bas vers le haut (Fig.18-9).

- un basalte doléritique, daté du Crétacé,
- une zone d'altération violacée, épaisse d'environ 12 mètres, constituée de kaolinite et d'hydroxydes de fer,
- une cuirasse d'environ 11m d'épaisseur constituée surtout de gibbsite et de goethite où la kaolinite est en faible quantité. Sur les bords du plateau, la boehmite remplace la gibbsite.

Ces plateaux (de 1350 mètres) sont profondément découpés par l'érosion ; la nappe phréatique apparaît au fond de petits canyons. L'évacuation de l'eau de pluie est toujours très bien assurée. On peut considérer que le basalte est la roche-mère de tout le profil situé au-dessus ; que dans un premier temps l'altération des minéraux silicatés-alumineux permet le départ des bases et d'une partie de la silice et la formation de kaolinite. Mais un excellent drainage, assuré par les très nombreux canyons, fonctionnant depuis très longtemps, permet à la kaolinite de perdre sa silice de manière irréversible, avec pour conséquence une accumulation lente mais graduelle de l'hydroxyde d'aluminium. Celle-ci peut en effet apparaître que lorsque la teneur en acide silicique monomère descend au-dessous de **7.91** ppm.

On peut schématiser ceci par la succession :

basalte → kaolinite → gibbsite

celle-ci qui est considérée comme valable dans l'Adamaoua, est à rapprocher de celle qui avait été envisagée en Australie par FERGUSON (1954).

basalte → montmorillonite → kaolinite

Ce type d'accumulation d'hydroxydes a été reconnu dans diverses parties de la zone intertropicale : en Afrique occidentale (Guinée, Côte d'Ivoire, Ghana) mais également au Malawi, en Inde, au Brésil, en Australie. Si le tonnage d'hydroxydes d'aluminium est suffisant, il peut donner lieu à une exploitation minière. La plupart de ces gisements sont associés à des roches basiques où l'altération est plus facile que pour les roches acides (cf. la comparaison de l'altération de l'anorthite et de la microcline dans le chapitre 14) ; de plus, ces roches ne contiennent pas de quartz qui doit être éliminé en grande partie avant que l'hydroxyde d'aluminium puisse s'accumuler (cf. page 18-15).

B. *Les Bauxites de karst, associées aux roches calcaires.*

Dans un grand nombre de cas, les bauxites reposent sur des calcaires et sont recouvertes par une autre roche sédimentaire. L'ensemble peut avoir été englobé dans un plissement et avoir parfois subi un début de métamorphisme. La plupart du temps, les observations doivent être effectuées dans une exploitation minière et rarement à l'air libre. La bauxite se présente schématiquement comme dans la figure 18-10).

Les variantes sont très nombreuses, aussi l'exemple proposé ne peut pas représenter tous les cas possibles. La bauxite a une épaisseur de quelques mètres ; elle est rouge dans l'ensemble, mais souvent blanche à la partie supérieure. On observe des oolithes ou pisolithes rouges ou blancs sur un fond homogène rose ou blanc. On observe parfois des figures de sédimentation. De très nombreuses

explications ont été formulées ; on va essayer de les résumer ici :

Les hypothèses *hydrothermales* envisageaient que les minéraux primaires étaient décomposés par des eaux chaudes venues des profondeurs. Cette action d'eau profonde peut avoir une influence, mais très limitée ; elle n'est pas retenue à l'heure actuelle.

Les hypothèses *autochtonistes* ou de l'éluviation ont été développées par J. de LAPPARENT en 1930. On observe en premier lieu une dissolution des calcaires et une décomposition des impuretés minérales des roches. Il se forme d'abord un gel alumino-ferrique qui se déshydrate et cristallise. La perte de silice serait due à la circulation d'eaux alcalines. Le blanchiment de la partie supérieure de la bauxite est à mettre en relation avec la lignite qui succède à la bauxite. La formation de cette bauxite aurait eu lieu, à l'air libre, (à partir des calcaires au cours du Crétacé, période où de telles roches calcaires étaient émergées en France méridionale), grâce à un climat de type tropical humide. La formation de bauxite aurait cessé lorsqu'une transgression marine aurait recouvert les roches calcaires. L'ensemble a été concerné postérieurement par les plissements alpins. En dehors des eaux alcalines invoquées par de LAPPARENT la théorie n'est pas en contradiction avec la physico-chimie. De nombreux géologues adoptent cette façon de voir.

Cependant, beaucoup d'objections ont été formulées et de nouvelles hypothèses que l'on peut qualifier d'*allochtonistes* ont été proposées et l'on va s'efforcer de les présenter le plus simplement possible.

a). On peut observer dans de nombreux gisements du Var et des Bouches du Rhône, avec J. NICOLAS (1969) des figures de sédimentation, des fossiles, des fragments de bois.

b). La bauxite repose souvent sur un calcaire d'une très grande pureté (99,5% de CO_3Ca et plus), ce qui rend toute filiation entre calcaire et bauxite hautement improbable.

c). La bauxite renferme des éléments comme le titane avec une certaine abondance, ce qui n'est pas le cas du calcaire.

Ces arguments suscitent la formulation d'hypothèses très diverses comme les suivantes :

- La bauxite dérive d'un matériau mis en place sur le calcaire avant son altération. Pour ZANS (1959) les bauxites des Antilles Majeures dérivent de cendres volcaniques tombées sur les calcaires. C'est une explication de ce type que propose TERCINIER (1971, 1972) pour les sols très alumineux des atolls du Pacifique.

- La bauxite dérive d'un matériau transporté, mais qui a subi une certaine transformation avant sa mise en place, sur un substratum non karstifié ; la bauxitisation et la karstification se produisent ultérieurement (BONTE, 1965).

- Les hydroxydes d'aluminium formés ailleurs, voyagent sous forme de suspension colloïdale et sont piégés par les calcaires (BARDOSSY, 1962).

- La bauxite dérive d'un matériau transporté sous forme ionique ou complexé en milieu très acide riche en matière organique (CAILLERE et POBEGUIN, 1965) ou dissous sous forme de sulfate (ARKHANGELSKY, 1937).

- La bauxite provient d'un matériau transporté par le vent sous forme de poussières (ROCH, 1959).

- La bauxite résulte de l'érosion de sols, formés sur roches cristallines, où l'aluminium s'est déjà fortement accumulée ERHART (1956) ; NICOLAS (1969).

Pour ERHART, la bauxite fait partie d'une vision grandiose, la *rhéxistasie*. La bauxite est formée au loin sur le continent, tandis que le calcaire se forme en mer comme contrepartie de l'altération des roches sur le continent. Lorsque l'érosion détruit les sols

riches en hydroxydes, les débris de la bauxite sont "affinés" et transportés sur les calcaires.

Pour NICOLAS, les choses sont plus simples. Les bauxites sont formées dans une zone qui est soumise à l'orogénèse alpine et érodées au début de la surrection. Les matériaux bauxitiques sont transportés alors à proximité dans des bras de mer et recouverts par de nouveaux sédiments.

Cette multiplicité d'explications indique qu'il y a certainement de nombreuses possibilités de formation et qu'il est prudent d'examiner chaque cas avec le plus grand soin, à condition que les explications retenues soient en accord avec les données fondamentales du comportement physico-chimique de l'aluminium. Le fait que les bauxites de karst appartiennent à un milieu où se sont produites des modifications importantes liées à l'orogénèse est de nature à apporter beaucoup de complications, ce qui n'est pas le cas pour les bauxites aériennes liées au contraire à la longévité et au calme orogénétique.

La comparaison entre les deux types de bauxite de latérite et de karst permet les constatations suivantes :

Type de gisement. Les bauxites de latérite sont plus ou moins horizontales, situées sur des surfaces planes témoins des aplanissements allant du secondaire au quaternaire. Elles constituent, à l'heure actuelle de véritables buttes-témoin, en cours de lent morcellement par les bords. Les secondes sont comprises entre deux ensembles sédimentaires d'origine marine à la base et souvent continentale au sommet (lignites et grès). Tous ces sédiments ont été ensuite plissés au cours d'une orogénèse (alpine en Europe méridionale, mais hercynienne en URSS).

La constitution minéralogique varie fortement. Les bauxites aériennes sont à base de gibbsite, avec peu de boehmite, tandis que les bauxites de karst sont constituées de boehmite en Europe, de ~~diaspore en URSS~~

diaspore en URSS et en Turquie. Les bauxites de karst contiennent des impuretés inconnues dans les bauxites aériennes, comme le fer ferreux, les sulfures et les sulfates.

L'application des calculs de FRITZ et TARDY (1973) au gisement du Ngaoundal au Cameroun donne 7,3 millions d'années, ce qui le ferait remonter au Miocène. Mais, cela suppose que ^{depuis cette époque} ~~pendant tout ce temps~~, les choses seraient restées toujours semblables à elles-mêmes ce qui est tout à fait improbable. BELINGA (1972) en se basant sur des arguments géologiques, place le début de la formation du gisement à l'Eocène.

Une couche de bauxite de 3 mètres environ comprise entre un mur et un toit aurait mis près d'un million d'années à se former.

5. LES IONS ALUMINIUM.

Depuis le début du siècle, avec les travaux de VEITCH (1904), on connaît l'existence, dans les sols, d'ions aluminium. Peu à peu les connaissances sur ces ions se sont développées; on a identifié d'autres formes (cf. pages 18-27) et des combinaisons variées de ces ions (cf. Chapitre 13). Toutes ces formes ioniques ont fait l'objet de multiples travaux dont les répercussions agronomiques ont été résumées par BOYER (1976)⁽¹⁾. L'*aluminium échangeable* est identifié par son *extraction*; il est responsable de l'*acidité* des sols et, de plus, de phénomènes de *toxicité*; des solutions seront proposées pour *lutter* contre ces acidité et toxicité.

5.1. L'ALUMINIUM ECHANGEABLE.

L'*existence d'ions aluminium* (Al^{3+}) n'est possible que dans des conditions de pH qui ont été précisées au chapitre 13 et dans la 3ème partie de ce chapitre. Seuls, les sols acides peuvent donc présenter de l'aluminium échangeable. Un sol dont le pH est supérieur à 5,5 n'en présente plus de manière dosable. Cet aluminium prend son origine dans les couches tétra ou octaédrique des minéraux du sol d'où il est délogé par les ions hydrogène H^+ (MILLER, 1965). L'ion Al^{3+} se fixe alors sur les sites d'échange du sol, où PAVER et MARSHALL (1934) et CHERNOV (1959) ont montré qu'il prédominait très rapidement. Un sol, lessivé par une solution d'un acide dilué, devient instantanément un sol- H^+ après remplacement de tous les ions échangeables par le proton H^+ . Mais, très rapidement, quelques heures généralement, ces ions hydrogène sont remplacés spontanément par des ions Al^{3+} fournis par les constituants alumineux du sol (un phénomène analogue ne se produit pas, lorsque l'on a affaire qu'à des minéraux uniquement magnésiens).

(1). On peut consulter également P.A. SANCHEZ, 1976 ; COULTER, 1969.

L'*extraction* de cet *aluminium* est effectuée actuellement à l'aide de solutions de sels neutres non tamponnés. En fait, on a essayé de nombreuses solutions d'extraction, comprenant des solutions d'acétate d'ammonium tamponnées à pH 4,8 ou bien divers sels comme le chlorure d'ammonium, le chlorure de calcium ou le chlorure de sodium. Mais, il semble qu'à l'heure actuelle ~~que~~ la préférence des chimistes du sol va au chlorure de potassium normal. Le mode d'extraction est toutefois assez variable. Les uns préconisent un lessivage sur filtre analogue à celui effectué pour les cations échangeables, les autres un contact prolongé avec la solution d'extraction suivi de filtration (avec répétition du contact et de la filtration), d'autres enfin comme SKEEN et SUMMER (1965, 1967), ESPIAU et PEYRONNEL (1976) effectuent des extractions successives afin de dresser une courbe permettant de préciser le moment où l'aluminium échangeable est extrait.

L'aluminium ainsi extrait est *dosé* par colorimétrie à l'aide de l'aluminon, ou de l'ériochrome cyanine ou en flux continu à l'auto-analyseur.

Les résultats peuvent s'exprimer en ppm ou plus valablement en mg/100g de sol ; ils peuvent alors être comparés aux cations échangeables du sol. Dans les sols peu acides ou neutres, aucun ion aluminium n'est déplacé. Mais dans les sols acides, par contre, les teneurs peuvent varier de quelques dixièmes de milliéquivalents à 10 ou 12.

Les catégories de sols dans lesquels on trouve de l'aluminium échangeable sont surtout les podzols, les sols bruns acides, les sols bruns ocreux ⁽¹⁾ pour lesquels les teneurs en Al^{3+} varient de 0,3 à 9,0 mg dans les différents horizons du sol et surtout les sols de la zone intertropicale où l'acidité est la plus forte. Certains sols fersiallitiques riches en minéraux argileux 2/1, fortement acides et désaturés, présentent des teneurs en aluminium échangeables élevées ; la plupart des sols fersiallitiques acides sont également bien pourvus en cet ion.

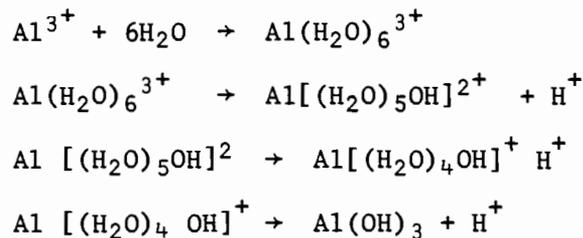
(1). cf. par exemple DUCHAUFOR et SOUCHIER, 1980.

Parmi les zones géographiques étudiées, on peut constater que l'Amérique du Sud possède des sols ferrallitiques particulièrement riches en aluminium échangeable [OLMOS et al (1976) ; ABRUÑA et al (1964, 1965) ; AYRES (1966) ; CERVANTES et al (1970)]. En Afrique Noire et à Madagascar, TRINH SAMBATH (1976), VELLY (1974), CHENERY (1955), TOMLINSON (1957) etc.. obtiennent des teneurs très variables.

5.2. L'ALUMINIUM ET L'ACIDITE DU SOL.

Cet aluminium échangeable contribue très fortement à l'*acidité* des sols. Malgré les travaux de VEITCH (1904) au début du siècle, on a pensé, pendant plusieurs décades, que l'acidité des sols était affaire d'ions H^+ (ou d'acides organiques) ; peu à peu, après les travaux de PAVER et MARSHALL (1934), les chimistes du sol ont accepté l'idée que les sols acides étaient des sols-AlH et non pas des sols-H uniquement.

A l'aide d'une solution saline non tamponnée, les ions Al^{3+} sont rapidement déplacés et réagissent avec l'eau pour former un hydroxyde et des ions H^+ .



L'acidité du sol, due ainsi à $(Al^{3+} + H^+)$, peut être mesurée directement par une titration à l'hydroxyde de sodium. Certains auteurs, comme KAMPRATH (1972), ~~attribuent~~ ~~assimilent~~ cette acidité entièrement à l'aluminium. Mais, on peut déterminer la part due à l'ion hydrogène en bloquant, sur un autre extrait de sel neutre, l'aluminium par du fluorure de sodium.



La différence entre l'acidité totale due à $\text{Al}^{3+} + \text{H}^+$ et l'acidité restante, après complexation de Al^{3+} , donne la part due à H^+ . On constate, de cette manière, que dans les sols très acides, l'acidité est due pour 90% et plus à l'aluminium, ce qui justifie, de la part de certains chimistes, de ne pas mesurer H^+ , car ils considèrent avec COUTER (1968) que tous les sites d'échange laissés disponibles par les cations sont pratiquement occupés par l'aluminium.

Pour beaucoup, la somme (cations échangeables + Al Ech.) est dans ce cas, équivalente à la capacité d'échange de cations ; ou bien on se contente d'extraire cette somme par un sel comme l'acétate de calcium (VETTORI, 1969).

La lutte contre l'acidité des sols passe donc par la suppression de l'aluminium échangeable. Elle sera examinée en détail, car cet aluminium est également responsable de phénomènes de toxicité pour les plantes, probablement beaucoup plus graves que l'acidité elle-même.

5.3. LA TOXICITE ALUMINIQUE.

Le développement de certains végétaux dans des sols acides s'accompagne d'accidents physiologiques qui sont dus non à l'acidité, mais à l'absorption d'aluminium échangeable par les plantes. Il y a donc une *toxicité aluminique* qui se traduit par un dépérissement des racines, la nécrose des feuilles, l'arrêt de la nodulation chez les légumineuses, l'arrêt de la croissance et "in fine" la mort du végétal.

Les causes réelles de ces accidents sont assez discutées. Plusieurs sont possibles :

- l'aluminium bloque les divisions cellulaires des méristèmes terminaux des racines et éventuellement des bourgeons aériens (FOY et al, 1964).

- l'aluminium précipite le phosphore à l'intérieur des racines sous forme de phosphate d'aluminium et empêche toute migration de cet élément vers les parties aériennes.

- l'aluminium présente un antagonisme avec le calcium et le cuivre qu'il empêche de pénétrer dans la plante ; dans le cas de sols trop riches en cuivre, cet effet peut être bénéfique.

Rien n'interdit de penser que plusieurs de ces facteurs, sinon tous, peuvent agir ensemble.

Le comportement des plantes cultivées est très variable. On considère le théier, l'hévéa ou l'ananas comme particulièrement résistants à la toxicité aluminique ; le riz, la canne à sucre, le maïs, l'arachide la tolèrent assez bien ; tandis que le cacaoyer, le cotonnier, le tabac apparaissent très sensibles à des teneurs même modérées en aluminium échangeable. Parmi les plantes herbacées auxquelles on peut avoir recours pour améliorer les pâturages, certaines graminées comme *Hyparrhenia rufa*, *Paspalum plicatulum*, *Melinis minutiflora* ou *Brachiaria decumbens*, certaines légumineuses comme *Stylosanthes guyanensis*, *S. humilis* ou *Pueraria phaseoloïdes*, *Centrosema pubescens* par exemple, s'accoutument bien d'une forte acidité des sols, et en même temps, également des teneurs médiocres en cations échangeables et en phosphore assimilable, accompagnement normal de fortes quantités d'aluminium échangeable dans le sol ⁽¹⁾.

L'appréciation de la toxicité aluminique peut s'effectuer de plusieurs manières :

- la plus simple est de mesurer l'aluminium échangeable du sol. Toutefois, cette méthode ne tient pas compte du sol et de son environnement cationique ; elle est applicable lorsque la somme de cations échangeables est très faible par rapport à l'aluminium ⁽²⁾.

(1).cf. pour plus de détails SPAIN, 1973 ou SANCHEZ, 1976.

(2). Ceci se produit, par exemple, dans les régions très pluvieuses, comme le territoire de l'Amazonie vénézuélienne (communication personnelle de M. GAVAUD), où l'aluminium échangeable est très élevé, tandis que les autres cations ne présentent que des teneurs insignifiantes.

- une méthode apparemment plus satisfaisante est celle préconisée par MOHR (1960) et utilisée par OLMOS et CAMARGO (1976) au Brésil et préconisée également par DUCHAUFOR et SOUCHIER (1980). La toxicité est d'autant plus importante que la place prise par l'aluminium sur le complexe absorbant est plus forte ; elle s'exprime par $M = \frac{Al}{T} \times 100$.

Les auteurs précédents classent les plantes cultivées au Brésil suivant cette formule . La comparaison des valeurs M implique que la valeur T soit déterminée partout de la même manière ce qui n'est pas le cas (on rappelle ici qu'au Brésil la capacité d'échange est considérée comme la somme des bases échangeables extraites à l'acide chlorhydrique N/10 à laquelle on ajoute l'acidité d'échange déterminée à l'acétate de calcium).

- Une autre expression de la toxicité aluminique est due à KAMPRATH (1967, 1970, 1972) $m = \frac{Al}{Al+S(Be)} \times 100$.

Al = Al_e, extrait par KCl N, et exprimé en mé/100g de sol.

S(Be) = somme des cations échangeables extraits à l'acétate d'ammonium normal neutre, exprimée en mé/100g.

Ce rapport m est le plus utilisé au Brésil. car les valeurs qu'il fournit varient de 0 à 100. On considère qu'au-dessus de 50, la plupart des plantes cultivées, sauf le théier et l'hévéa, souffrent de troubles graves, et qu'au-dessous de 10 peu d'accidents végétatifs sont à craindre.

5.4. LUTTE CONTRE LA TOXICITE ALUMINIQUE.

Cette *lutte* contre la *toxicité aluminique* consiste avant tout à "neutraliser" l'aluminium échangeable et à le faire passer sous une forme insoluble.

La manière la plus simple est de remonter le pH à une valeur supérieure à 5,5 ; l'aluminium passe alors sous forme d'hydroxyde pra-

tiquement insoluble. Il n'est nullement nécessaire, (et parfois trop coûteux) de dépasser beaucoup $\text{pH} = 5,5$.

Le procédé utilisé empiriquement en zone intertropicale est le *brûlis* de la végétation naturelle, au cours de la culture itinérante. D'après les données de NYE et GREENLAND (1960), on peut calculer qu'au Ghana la combustion d'une forêt de 40 ans apporte au sol largement de quoi neutraliser 5 $\text{m}\bar{\text{e}}/100\text{g}$ d'Al sur 20 cm de sol. Ce procédé a l'inconvénient de concentrer les cendres en surface, d'être irrégulier, de faire monter le pH à plus de 7,0 en bien des points, et de ne pas être durable. C'est, malgré tout, le seul recours des populations vivant sur les sols ferrallitiques acides et désaturés de la zone intertropicale (Amazonie, Afrique centrale, Sud-Est asiatique).

L'application de *chaux* a un effet bénéfique sur la toxicité aluminique. La chaux agricole ou le calcaire peuvent être utilisés, mais il est préférable, quand on le peut, d'utiliser des produits au moins légèrement dolomitiques susceptibles, par le magnésium qu'ils apportent, de lutter contre d'éventuels déséquilibres Ca/Mg. Il est bon d'appliquer un peu plus que la dose nécessaire à la neutralisation de l'aluminium afin de remonter le pH à 5,5 au moins et de neutraliser les charges négatives de la matière organique du sol. Mais, la plupart des auteurs sont d'accord sur le fait qu'il n'est pas nécessaire de remonter le pH à la neutralité. C'est une opération très coûteuse et non justifiée sur le plan agronomique. Les Brésiliens ont établi des coefficients pour tenir compte des teneurs en matière organique. COELHO et VERLENGIA préconisent pour les sols de l'état de Sao Paulo :

- . sol à moins de 1,5% de matière organique Coefficient 1
- . sol à 1,5 à 3% de matière organique Coefficient 1,5
- . sol à plus de 3% de matière organique Coefficient 2

Ainsi l'apport de chaux apparaît donc, comme une opération commode et économique. Dans la zone tempérée, les sols acides (podzols, sols bruns acides par exemple) peuvent être traités de cette manière et JUSTE (1966) a montré que dans le sud-ouest de la France

on obtenait des augmentations de rendements très importants. Mais, dans cette zone, les affleurements de calcaire sont très nombreux, dans la chaîne alpine, comme à l'extérieur de celle-ci. De plus, les systèmes de communication, les réseaux commerciaux sont très développés et l'absence de chaux dans un endroit peut être aisément et économiquement compensée par un apport d'un autre endroit. Mais, dans la partie humide de la zone intertropicale, il n'en est pas toujours de même. Les affleurements de carbonate de calcium et/ou de magnésium sont limités aux chaînes de montagne, fortement excentrées par rapport aux zones où se font sentir le besoin de chaux, ou à des affleurements limités de séries sédimentaires. C'est le cas, en particulier en Amazonie ou en Afrique centrale, où en tout état de cause, l'effet de la chaux est limité dans le temps. Il est nécessaire de le répéter, soit avec des doses fortes tous les 5 à 10 ans, soit avec de petites doses tous les ans ou tous les deux ans.

On a pensé, également, à l'apport de *phosphates* tricalciques qui auraient le double effet de neutraliser l'aluminium par l'intermédiaire du calcium et améliorer la nutrition de la plante. Mais la consommation de phosphates serait excessive dans un sol riche en hydroxydes ; de toutes façons c'est une solution onéreuse, hors de portée des économies des régions tropicales humides.

L'action des produits calciques appliqués à la partie supérieure du sol et introduits dans celle-ci par le labour ne s'étend pas à une profondeur supérieure à 20-40 cm. Au-delà, le sol demeure acide gardant intact son aluminium échangeable toxique. Il y a donc là une véritable *barrière chimique*⁽¹⁾ que la plante ne peut franchir, Or pendant la saison sèche, les plantes à la recherche d'eau ne peuvent franchir ce "goulot d'étranglement chimique"⁽¹⁾. Le calcium ajouté au sol paraît énergiquement fixé par le complexe absorbant, et ne pas migrer facilement vers la profondeur. Toutefois de meilleurs résultats peuvent être obtenus avec du gypse qu'avec du calcaire.

(1). VAN WAMBEKE, 1971 ; SOARES et al 1975.

Quelle solution peut-on préconiser, dans ces conditions pour remédier à cette situation ? Le problème est abordé par le biais de la génétique et non plus par la chimie. On sélectionne, parmi les plantes introduites et dans le fond^s botanique de la région, celles qui résistent le mieux à la toxicité aluminique (et aussi à la faiblesse des teneurs en bases et en acide phosphorique). C'est une solution de ce genre qui est recherchée en Colombie (SPAIN et al 1975) et dans le Cerrado brésilien.

6. RAPPELS SUR LE DOSAGE DE L'ALUMINIUM. SIGNIFICATION DES RESULTATS.

La gamme de méthodes de dosage de l'élément est particulièrement large. Le choix de la méthode dépend du type d'extraction et de la quantité à doser. Lorsque de fortes quantités sont à prévoir une gravimétrie peut être conseillée ; lorsque de faibles ou très faibles quantités sont en jeu, une colorimétrie peut être la meilleure solution sans perdre de vue que l'ion ferrique accompagne presque toujours l'aluminium dans les sols⁽¹⁾.

Le problème de l'extraction est fondamental pour l'interprétation pédologique. L'aluminium des minéraux primaires ne peut être extrait que par une attaque très brutale, fusion alcaline ou au métaborate de strontium. L'aluminium des minéraux argileux et les hydroxydes est extrait à l'aide d'un réactif acide fort, concentré et chaud. A ce stade, d'autres déterminations (qualitatives) sont nécessaires pour identifier les constituants (ATD ou RX, par exemple, pour décider entre boehmite et gibbsite). La détermination des rapports moléculaires $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ou $\text{SiO}_2/\text{R}_2\text{O}_3$ ne peut être calculé que lorsque l'on est certain de n'avoir attaqué que des minéraux secondaires.

L'alumine libre est à calculer après les extractions précédentes. Il n'y a pas d'extraction unique par un réactif quelqu'il soit. Une extraction cinétique est toujours à recommander. Au cours des traitements au dithionite en vue de la détermination des oxydes de fer libres, des quantités variables d'aluminium passent en solution ; il ne faut pas considérer systématiquement cet aluminium comme libre. Elle peut provenir de l'attaque des minéraux argileux présents, dont certains sont assez facilement attaquables (smectites par exemple), mais aussi de goethite ou hématite alumineuse.

(1). SEGALEN, 1974 ; TIKHONOV, 1973.

L'aluminium extrait par le pyrophosphate de sodium (méthode de BASCOMB, 1968) correspond à la fois à l'aluminium échangeable, à l'aluminium complexé par divers constituants organiques et, s'il y en a, à de l'alumine libre amorphe.

7. L'ALUMINIUM ET LA PEDOGENESE.

S'il existe des formes d'accumulation d'hydroxydes d'aluminium dans les sols (voir paragraphe 4), elles constituent des cas extrêmes et sont accompagnées d'un départ massif des cations alcalins et alcalino-terreux, de la majeure partie de la silice, et d'une concentration en oxydes et hydroxydes de fer, d'oxydes de titane et, à un degré moindre, de manganèse.

Cependant, dans presque tous les sols il y a accumulation d'aluminium mais sous forme de minéraux argileux; cette présence de minéraux argileux est si évidente que les classifications des sols ne s'y réfèrent pas ou du moins de manière incomplète. Ceci est dû au fait, que, pendant longtemps on n'a pas su identifier correctement et rapidement ces minéraux peu ou pas colorés, et présents le plus souvent en mélanges ; tandis qu'on repérait plus volontiers les oxydes de fer, les carbonates de calcium, les sels solubles qui ne posaient guère de problème d'identification ou de dosage. L'introduction des méthodes d'analyse par diffraction des rayons X et les MET ou MEB etc. est de nature à modifier cette démarche ancienne.

Les sols à minéraux argileux 2/1 dominants, l'abondance de smectites, dans les régions à climats contrastés permettent le développement de vertisols, identifiables par des caractéristiques morphologiques facilement reconnaissables. Les vertisols figurent dans la plupart des classifications modernes à un haut niveau.

Les sols à mélanges de minéraux 2/1 et 1/1 ne permettent pas une identification visuelle commode ; aussi, dans diverses classifications on s'adresse à différents critères comme la couleur, le lessivage de l'argile et d'autres pour identifier les sols. Dans la classification CPCS, les sols brunifiés, les sols isohumiques, les sols calcimagnésiques, les sols fersiallitiques sont des sols où figurent

des mélanges de minéraux argileux 2/1 très souvent associés ou non à des minéraux 1/1.

Dans la Soil Taxonomy, il n'est pas fait référence directement à ces minéraux dans les inceptisols ou les alfisols ou ultisols. Il en est de même dans les cambisols, luvisols et acrisols de la légende FAO-UNESCO. Toutefois de SIGMOND⁽¹⁾ avait fait référence à des sols siallitiques, terme que certains auteurs soviétiques modernes utilisent.

Les sols à dominance de kaolinite, plus faciles à identifier et bien connus sont ceux classés à part dans la plupart des systèmes de classification. Dans le système CPCS il s'agit des sols ferrallitiques ; dans la Soil Taxonomy et la légende FAO-UNESCO, il s'agit des oxisols et ferralsols, si toutefois la fraction argile apparaît immobile.

Les sols dominés par des minéraux amorphes comme les andosols, eux aussi reconnus dans la plupart des systèmes de classification, contiennent le plus souvent, des minéraux argileux 1/1 et parfois des minéraux 2/1.

En conséquence, les minéraux argileux, aux teneurs en aluminium élevées, ne se voient pas attribuer la même valeur taxonomique dans tous les systèmes, ni même à l'intérieur du même système.

(1) DE SIGMOND, 1938

8. CONCLUSIONS.

L'aluminium est, après l'oxygène et le silicium, l'élément le plus abondant de l'écorce terrestre. Il participe à la composition de nombreux minéraux et tout spécialement des feldspaths, de loin les plus importants (Introduction IV).

Ses structures sont, pour la plupart, très solides, et ne sont pas détruites facilement dans les conditions ordinaires d'altération. L'énergie libre de réaction calculée pour un certain nombre de types d'altération est souvent positive (pour la microline, les micas etc., indiquant une forte stabilité).

Mais, une fois brisées, les structures libèrent des ions aluminium et de l'acide silicique monomère dont l'affinité mutuelle est très grande aux pH habituels des sols. Divers minéraux argileux peuvent apparaître dont la kaolinite. La mise en oeuvre de beaucoup d'eau et le soutirage continu des solutions permettent la formation des hydroxydes dont l'accumulation correspond à des situations particulières. Ces hydroxydes peuvent disparaître à leur tour, bien que très difficilement et à condition de disposer d'un temps considérable. Tous ces constituants sont donc doués d'une inertie très grande et leur accumulation dans les sols est graduelle et très lente.

Une forme d'aluminium est particulièrement importante pour le développement des végétaux, est l'aluminium échangeable, présent dans les sols acides du monde entier. Il passe facilement dans les plantes et les affaiblit ou les tue par sa toxicité. La lutte contre cette toxicité est l'un des problèmes majeurs de la pédologie de la zone tropicale humide.

Malgré son abondance dans presque tous les sols, l'aluminium n'intervient pas systématiquement dans la classification. Seules quelques catégories sont caractérisées par telle forme (hydroxyde ou ^{ou f. l. l.} minéral argileux).

CHAPITRE 19

LE PHOSPHORE

1. INTRODUCTION. Rappels de quelques données sur le phosphore et ses dérivés.
2. LES PHOSPHATES DE MILIEUX NATURELS.
 - 2.1. Les Phosphates des roches éruptives.
 - 2.2. Les Phosphates des roches sédimentaires marines.
 - 2.3. Les Phosphates d'origine sédimentaire continentale
 - 2.4. Les Phosphates d'origine biologique.
 - 2.5. Les Phosphates dans les eaux.
3. LES PHOSPHATES DES SOLS.
 - 3.1. Les Phosphates de calcium.
 - 3.2. Les Phosphates d'aluminium.
 - 3.3. Les Phosphates de fer.
 - 3.4. Les Phosphates mixtes à cations multiples.
4. EVOLUTION DES PHOSPHATES DANS LES SOLS.
 - 4.1. Evolution aérienne, pédologique, d'argilo-phosphates d'origine marine.
 - 4.2. Evolution des phosphates ajoutés aux sols.
 - a - Teneurs et formes du phosphore dans les sols.
 - b - Formes de phosphore ajoutées aux sols, leurs caractéristiques.
 - c - Réactions des phosphates avec les constituants des sols.
 - d - Libération du phosphore dans les sols
 - e - Modification de caractéristiques des sols par les phosphates.
5. CONCLUSIONS.

1. INTRODUCTION. Rappels de quelques données sur le phosphore et ses dérivés.

Quantitativement, l'importance du phosphore est faible dans les sols. En effet, le nombre de CLARKE pour cet élément est 0,23 et l'on estime que, dans les sols, la teneur est de l'ordre de 0,11% en P_2O_5 . Aussi, on peut penser que cet élément n'est pas de nature à influencer les propriétés physiques ou chimiques des sols. Toutefois, le phosphore est un des éléments dont l'absence ou l'abondance a une importance particulière sur le développement des végétaux⁽¹⁾.

On a donc été amené à rechercher les phosphates naturels partout où ils peuvent exister en quantité, en exploiter les gisements, les traiter en vue de leur conférer des caractéristiques particulières pour permettre leur transport économique et leur emploi en agriculture.

Les nouvelles formes de phosphates appliquées aux sols profitent de manière variable aux plantes, mais cet aspect ne nous retiendra pas ici. Les phosphates réagissent avec le sol de manière très rapide et donnent lieu à une adsorption énergétique et/ou à la formation de composés nouveaux dont la caractéristique essentielle est une solubilité extrêmement faible ; ce qui fait que le phosphore est véritablement mis en réserve et pour longtemps. Par ailleurs, l'addition de fortes quantités de phosphates est de nature à modifier certaines propriétés importantes du sol. C'est pour toutes ces raisons que l'on examinera les caractéristiques de cet élément et ses composés et leur comportement dans les sols.

L'atome de *phosphore*, dans la classification de Mendéléieff est situé dans la troisième période au cinquième groupe ; il est pourvu de cinq électrons périphériques (cf. Tableau 19-A). Le nombre

(1). Estimation de LARSEN, 1967 : la teneur en P des roches est de 1240 ppm (2852 ppm de P_2O_5), celle des sols est 500 ppm (1150 ppm P_2O_5). Les géologues et minéralogistes évaluent le plus souvent le phosphore en P_2O_5 , tandis que pédologues et agronomes calculent de plus en plus les teneurs en P.

des valences est élevé, avec des nombres d'oxydation variant entre -3 et +5.

-3. Il lui correspond H_3P (*phosphine*) qui est à rapprocher de H_3N ; mais ce composé n'a pas de rôle dans les conditions du sol.

Aux valences positives (1,3 et 5), correspond une série d'anhydrides et acides qu'on peut rapprocher de la série qui a été présentée au chapitre I pour les dérivés du soufre ; elle est la suivante :

+1. Anhydride <i>hypophosphoreux</i>	P_2O
Acide <i>hypophosphoreux</i>	H_3PO_2
+3. Anhydride <i>phosphoreux</i>	P_2O_3
Acide <i>phosphoreux</i>	H_3PO_3
+5. Anhydride <i>phosphorique</i>	P_2O_5
Acide <i>phosphorique</i>	H_3PO_4

Cet acide phosphorique existe sous trois formes : l'acide *orthophosphorique*, H_3PO_4 , l'acide *métaphosphorique*, HPO_3 , l'acide *pyrophosphorique*, $H_4P_2O_7$.

En physique du sol, l'*hexamétaphosphate* de sodium $(NaPO_3)_6$ est un polymère utilisé comme dispersant ainsi que le *pyrophosphate* de sodium $Na_4P_2O_7$ (cf. Chapitre II). En chimie du sol, on a souvent eu recours à certains phosphates comme le *pyrophosphate* de magnésium, $Mg_2P_2O_7$, obtenu en calcinant du *phosphate ammoniaco-magnésien*, NH_4MgPO_4 , qui a été utilisé dans le dosage gravimétrique ou volumétrique du magnésium (Chapitre 5).

Dans la nature, il existe de nombreux phosphates, ils dérivent tous de l'*acide orthophosphorique*, H_3PO_4 , (et aucun polymère). Celui-ci présente trois acidités. La distribution des espèces ioniques à différents pH est donnée par la figure 19-1. Les coefficients de dissociation pK_A sont, à 18°C de 2,12 7,23 et 12,46. D'après cette figure, il est clair que, dans les sols, les ions $H_2PO_4^-$ et HPO_4^{2-} seront les plus fréquents. Cette répartition ne peut être modifiée que si la force ionique, dont l'augmentation provoque une diminution du pH, varie.

Numéro atomique	15	Valences -1, +1, +3, +5
Nombre de masse	31	Rayon ionique : 2,87 Å
Noyau	Protons 15 Neutrons 16	
Electrons couche externe	5	Structure stable : tétraèdre
pK _A de l'acide phosphorique à 18°C (LARSEN)		
H ₃ PO ₄	→	H ₂ PO ₄ ⁻ + H ⁺ 2,1
H ₂ PO ₄ ⁻	→	H PO ₄ ²⁻ + H ⁺ 7,2
H PO ₄ ²⁻	→	PO ₄ ³⁻ + H ⁺ 12,45

TABLEAU 19-A : Caractéristiques du phosphore et de l'acide phosphorique.

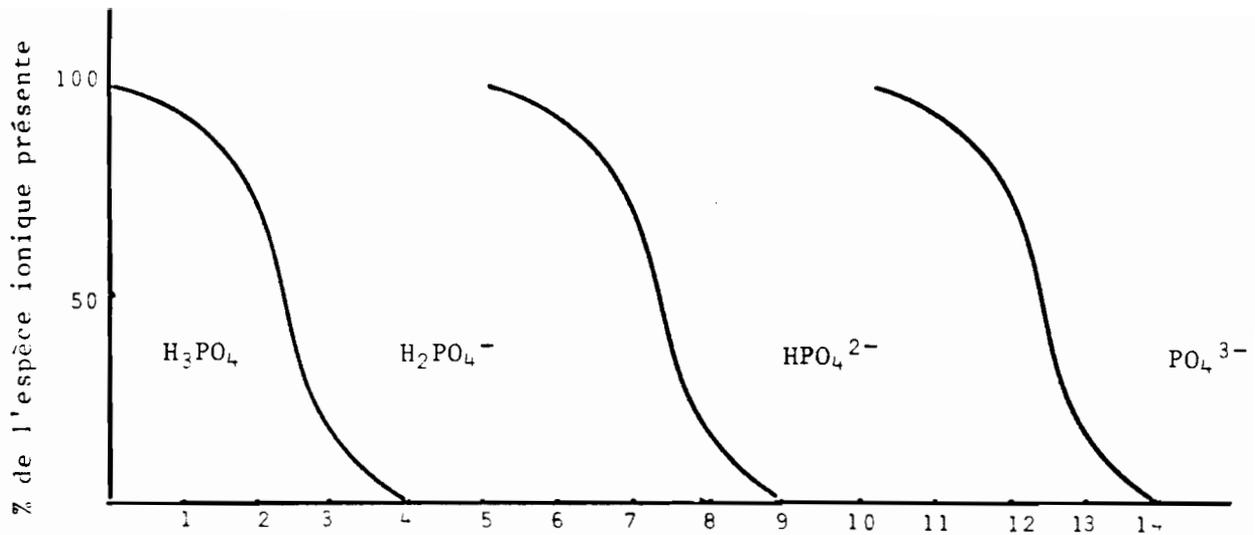


Fig.19-1 : Répartition des espèces ioniques de l'acide phosphorique à différents pH.

Constituant	Equation	pKps
Ca H PO ₄ , 2H ₂ O Phosphate bicalcique	$pKps = pCa^{2+} + p HPO_4^{2-}$	6,4 - 6,6
Ca ₃ (PO ₄) ₂ Phosphate tricalcique	1) $pKps = 3pCa^{2+} + 2p PO_4^{3-}$ 2) $pKps = 3pCa^{3+} + 2p PO_4^{2-} - 2pH$	32,5 à 25 6 à 14,4
Ca ₈ (PO ₄) ₃ , 3H ₂ O Octo calcium phosphate	$pKps = 4pCa^{2+} + 3pH PO_4^{2-} - 2pH$	9 - 11,8
Al PO ₄ , 2H ₂ O Variscite	$pKps = pAl^{3+} + p H_2PO_4^- + 2pOH^-$	28 - 29,5
Fe PO ₄ , 2H ₂ O Strengite	$pKps = pFe^{3+} + p H_2PO_4^- + 2pOH^-$	33,0 - 35
Fluorapatite		94,5
Francolite à 0,5 mole CO ₃ ²⁻		91,0
Francolite à 1,0 mole CO ₃ ²⁻		87,9
Francolite à 1,5 mole CO ₃ ²⁻		85,5
Hydroxyapatite		83,5
Hydroxycarbonate apatite		76,6

TABLEAU 19-B1: Valeur du produit de solubilité (exprimé en pKps = -log Kps), de divers phosphates d'après divers auteurs dont CHANG et JACKSON, 1957 et VIEILLARD, 1978.

Li	0,4	NH ₄	30 à 50
Na	15	Ba	0,1
K	900	Sr	insoluble

Tableau 19-B2 : Solubilité en g/litre de quelques autres ortho-phosphatés.

"insolubles"

les sols. Cette séparation est un peu artificielle, car on peut trouver certains d'entre eux dans les deux catégories. Puis, on examinera le sort des phosphates sédimentaires au cours de la pédogenèse et celui des phosphates naturels ou de synthèse ajoutés aux sols. Le problème de la fixation et de la libération des phosphates sera envisagé.

Divers phosphates, d'ammonium, de potassium ou sodium sont *fabriqués industriellement* ; il en est de même des phosphates de calcium. Ils sont appliqués en quantités importantes aux sols.

Il existe des *complexes* entre l'acide phosphorique et le fer ou l'aluminium (on rappelle que le fer est complexé par l'acide phosphorique dans le dosage colorimétrique du titane).

Tous les phosphates naturels ou de synthèse sont des dérivés du phosphore pentavalent ; il n'existe pas de dérivés du phosphore de valence inférieure, même dans les sols soumis à une submersion permanente ou intermittente. Par contre, les métaux qui leur sont associés (le fer par exemple), peuvent eux diminuer de valence.

Dans l'ion PO_4^{3-} , le phosphore est *tétracoordonné* ; il occupe le centre d'un tétraèdre dont les dimensions sont voisines de celles de SiO_4^{4-} . Il en résulte que PO_4 peut se substituer, dans le réseau de certains minéraux, à SiO_4 .

La *solubilité* de certains phosphates alcalins est élevée ; mais certains phosphates calciques présentent déjà une faible ou très faible solubilité. Les phosphates de fer, d'aluminium, les sels mixtes ont tous une solubilité très réduite. Le tableau 19-B présente le pKps de certains phosphates pédologiquement importants et le tableau 19-C les valeurs de l'énergie libre de formation de quelques constituants phosphatés.

En raison de la faiblesse des teneurs en phosphore des différents sols, l'*identification directe* des phosphates à l'aide de la diffraction des rayons X, de l'absorption dans l'infrarouge ou de l'analyse thermique différentielle est rarement applicable. Mais dans l'étude des phosphates du Sénégal, qui sera évoquée plus loin, ces techniques complétées par les déterminations microscopiques (microscopie optique ou MET ou MEB) sont utilisables.

La plupart du temps, on a recours à des méthodes chimiques. Lors des attaques totales le phosphore précipite en même temps que les hydroxydes de fer, aluminium et titane. Dans un certain nombre de procédures analytiques où l'on recherche seulement le phosphore, on pré-

conise l'attaque du sol par l'acide nitrique bouillant pendant plusieurs heures.

Dans la plupart des laboratoires de pédologie, on détermine des formes dites "*assimilables*" dont on pense qu'elles se rapprochent de ce que les racines des végétaux peuvent extraire du sol. Le nombre de réactifs et de techniques préconisés pour cette extraction est considérable et ne sera pas évoqué ici⁽¹⁾. Une des techniques à laquelle il est fait très souvent référence est le fractionnement de CHANG et JACKSON, 1957, dont l'objectif est de séparer les formes liées au calcium, à l'aluminium, au fer, à la matière organique.

Le *dosage* du phosphore peut s'effectuer de diverses manières liées aux quantités présumées de cet élément. Des méthodes gravimétriques, à l'état de phosphates ou pyrophosphates ont été utilisées. On s'est longuement servi de méthodes volumétriques liées au complexe phosphomolybdique précipité en milieu nitrique, puis filtré et dissous dans une solution de soude. A l'heure actuelle, on a surtout recours à des techniques colorimétriques utilisant la coloration bleue obtenue par traitement du complexe phosphomolybdique précédent par un réducteur approprié (hydroxylamine, acide ascorbique etc.).

Le *dosage* des différentes formes de phosphore du sol s'effectue maintenant, grâce à l'utilisation d'auto-analyseurs, dans des conditions de rapidité et de précision extrêmes.

Ces données générales sur le phosphore étant rappelées, on examinera successivement les différents types de phosphates que l'on peut observer dans les milieux naturels, autres que les sols, et dans

(1). Pour l'aspect agronomique du phosphore, les travaux sont fort nombreux. En plus de ceux auxquels il sera fait référence dans les pages qui suivent, on citera : BABRE et al 1980 ; BLANCHET, 1959 ; BOUYER, 1971 ; CHAMINADE, 1960 ; DABIN, 1963, 1967, 1974 ; GACHON, 1969 ; PICHOT et ROCHE, 1972 ; ROCHE et al, 1980 ; KHASAWANEH, SAMPLE et KAMPATH, 1979 ; GERVY, 1970.

2. LES PHOSPHATES DES MILIEUX NATURELS (1).

Il en existe dans la nature plus de deux cents, dont certains comme, par exemple, la *turquoise* ($\text{Ca Al}_6(\text{PO}_4)_4(\text{OH})_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) sont recherchés en joaillerie ou encore la *monazite*, Ce PO_4 que l'on trouve comme minéral résiduel au cours de cycles sédimentation-érosion. Quelques uns ont des propriétés physiques particulières : phosphorescence, fluorescence, thermoluminescence. Les compositions et propriétés de certains d'entre eux ont été évoqués au chapitre 3. On n'examinera ici que ceux qui ont un réel intérêt en pédogenèse.

2.1. LES PHOSPHATES DES ROCHES ERUPTIVES. Certaines roches comme les syénites, syénites néphéliniques, ou certaines roches basiques contiennent de fortes teneurs en *apatite* qui est, de loin, le minéral le plus important. Dans la presqu'île de Kola, en URSS, l'apatite est tellement abondante que la roche (syénite ou syénite néphélinique) est exploitée pour le phosphore. En même temps que le phosphate, la néphéline, l'aégyrine, le sphène sont abondants dans ces roches.

Les apatites ont pour formule générale :



Elles présentent une couleur claire et cristallisent dans le système hexagonal. Cette formule montre que la diversité est très grande. Suivant l'anion dominant, on parlera de *fluorapatite*, de *chlorapatite* ou de *hydroxyapatite*. De même, l'ion PO_4^{3-} peut être remplacé ou substitué par VO_4^{3-} , AsO_4^{3-} , SO_4^{2-} , SiO_4^{4-} ; Ca^{2+} peut être également remplacé ou substitué par Sr^{2+} , Na^+ , K^+ , Mn^{2+} , et des terres rares.

Cette diversité de composition n'est pas sans compliquer la nomenclature. Toutefois, la fluorapatite est certainement la plus fréquemment observée. Le terme de *collophane*⁽²⁾ est suggéré uniquement

(1). Autres que les sols ; (2). NOTHOLT, 1980 ; (2). LEHR, Mc CLELLAN, SMITH, FRAZIER, 1967.

Constituant	ΔG_f° Kcal
H ₃ PO ₄	-267,5
Ca ₃ (PO ₄) ₂	-932,0 à -928,5
Ca H PO ₄	-401,8 à -401,5
Ca H PO ₄ , 2H ₂ O	-514,6
Ca (H ₂ PO ₄) ₂	-672,0 à -675,2
Fe ₃ (PO ₄) ₂	-582
Fe PO ₄	-272
Al PO ₄	-388

TABLEAU 19-C : Valeur de l'énergie libre de formation de quelques constituants phosphatés. Diverses sources dont GARRELS et CHRIST, 1967. VIEILLARD, 1978.

Roche	P ₂ O ₅ %	Constituant	%
Roches cristallines éruptives	0,12	Ca ₃ (PO ₄) ₂	55-65
Schistes	0,17	Ca F ₂	4-8
Grès	0,08	Ca CO ₃	9-18
Calcaires	0,04	Sesquioxydes	< 2
Argiles	0,30	Ca SO ₄	1-6
		SiO ₂	2-11
		U, V	5-600 ppm

1

2

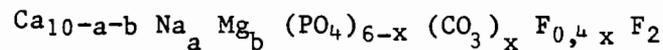
TABLEAU 19-D : 1. Teneur en P₂O₅ de diverses roches
2. Composition moyenne de francolites

pour les minéraux dont la composition ne peut être établie avec certitude. Les apatites, et les francolites qui leur sont très proches, sont très difficilement solubles puisque les pKps correspondants varient de 76 à 94.

2.2. LES PHOSPHATES DES ROCHES SEDIMENTAIRES MARINES.

Pour NOTHOLT⁽¹⁾, le terme de *phosphorite* peut s'appliquer à toute roche contenant plus de 50% de minéraux phosphatés (ou plus de 18-19% de P₂O₅). Mais l'usage semble établi maintenant de l'appliquer à toute roche contenant 10% et plus de minéraux phosphatés soit plus de 5% de P₂O₅.

La plupart des roches sédimentaires contiennent de faibles teneurs en phosphore (cf. Tableau 19-D1), mais il existe des sédiments contenant de fortes quantités de phosphate dont le constituant essentiel est la *francolite* dont la formule générale, proposée par LEHR et al⁽²⁾ est :



où x varie de 0 à 1,2.

A cette complexité s'ajoute le fait que la francolite peut encore contenir de l'uranium ou du vanadium en proportion telle que les phosphates sédimentaires peuvent être considérés comme des matières premières pour ces éléments. Le fluor dont la teneur est voisine de 3-4%, avait pendant longtemps constitué un problème pour l'environnement des usines de traitement. A l'heure actuelle, la récupération de cet élément apparaît particulièrement intéressante. A titre d'exemple, la composition moyenne des francolites d'Afrique du Nord est donnée au tableau 19-D2.

(1). NOTHOLT, 1980 ; (2). LEHR, Mc CLELLAN, SMITH, FRAZIER, 1967.

Les constituants des minerais phosphatés sédimentaires sont rarement pourvus de caractéristiques particulières faciles à identifier sur le terrain. Ils présentent des couleurs et des faciès variés comme massif, nodulaire, conglomératique etc. dont l'examen détaillé sort du cadre de cette étude. Cette variété d'aspect rend souvent leur identification sur le terrain difficile.

2.3. LES PHOSPHATES D'ORIGINE SEDIMENTAIRE CONTINENTALE.

On connaît, dans certaines régions très sèches des côtes pacifiques d'Amérique dans certaines îles, ou dans des cavernes, des accumulations d'excréments d'oiseaux ou de chauves-souris. Ce matériau, appelé *guano*, peut s'accumuler sur plusieurs dizaines de mètres d'épaisseur et contenir jusqu'à 25% de P_2O_5 . Il a été fortement exploité au cours du siècle dernier. Outre des sels minéraux associés aux phosphates comme des nitrates et sulfates, le guano contient également des oxalates, urates et divers autres produits organiques comme la *guanine*⁽¹⁾. Le tableau 19-E présente la composition de guanos de chauves-souris provenant de cavernes d'Australie occidentale⁽²⁾. Il montre la grande variété de produits phosphatés identifiés dans ce matériau, et l'absence de composés fluorés. Dans certaines cavités de roches calcaires se sont accumulés, autrefois, des matériaux de ce genre qui ont réagi avec les parois et constitué des gisements analogues à ceux des phosphorites du Quercy, riches en francolite.

Les sédiments phosphatés sont connus dans le monde entier et surtout aux époques suivantes : Cambrien inférieur, Permien, Crétacé supérieur, Base du Tertiaire et Mio-Pliocène. La production actuelle porte surtout sur les sédiments de l'Eocène, du Mio-Pliocène et du Cambrien. Les principaux producteurs sont les U.S.A. (50 millions de tonnes), le Maroc (20 millions), l'U.R.S.S.⁽³⁾ (9 millions). Les autres

(1). Les produits organiques, associés aux phosphates, sont fort nombreux et doués de formules développées très compliquées. Il est recommandé, pour leur étude, de se référer à un traité de chimie biologique.

(2). BRIDGE, 1973 ; (3). La majeure partie de la production provient non de terrains sédimentaires mais des roches cristallines à apatite de la péninsule de Kola.

producteurs sont la Chine, la Tunisie, le Togo et le Sénégal, la Jordanie et Israël, diverses îles du Pacifique, le Vietnam avec 3 à 5 millions de tonnes chacun.

2.4. LES PHOSPHATES D'ORIGINE BIOLOGIQUE.

Le phosphore existe dans les tissus animaux et végétaux. Le phosphate tricalcique constitue 80% des os et, pendant longtemps, ceux-ci ont représenté une source importante de phosphore pour les sols. Cet élément est présent également dans un certain nombre de *phosphoaminolipides* (parmi lesquelles la *lécithine*, la *céphaline* et la *sphingomyéline* sont les plus importantes), de *phospholipides*, de *phosphoprotéines*, *phosphoglucides* etc.. dont la décomposition dans les sols est susceptible de fournir à ceux-ci des quantités appréciables de phosphore.

2.5. LE PHOSPHORE DANS LES EAUX.

Les teneurs en phosphore dans des eaux douces sont généralement très faibles : 5 à 10 mg par m³ ; dans les océans, elles sont également faibles 1 à 10 mg/m³ sous forme de phosphate et 0 à 16 mg/m³ sous forme organique. Malgré les apports constants de phosphore depuis les continents vers la mer, les teneurs dans celle-ci demeurent faibles. Par conséquent, on peut penser que le phosphore est soustrait au fur et à mesure de son arrivée, soit par les microorganismes du plancton (une partie du phosphore parcourt alors un circuit fermé), soit par précipitation de phosphate sur le fond. Cette précipitation a lieu en incorporant le fluor de l'eau de mer pour former de la francolite. La majeure partie des phosphates sont produits ainsi au cours de la sédimentation marine. Les divers modes de formation basés sur des processus physico-chimiques, biologiques ou diagénétiques ont été passés en revue par NOTHOLT⁽¹⁾.

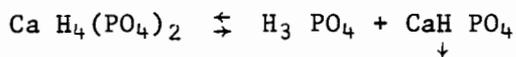
(1). NOTHOLT (1980) donne une bibliographie étendue sur ce sujet.

3. LES PHOSPHATES DES SOLS.

Il existe dans les sols, soit naturellement, soit par suite d'addition d'engrais, une très grande variété de minéraux. Il s'agit essentiellement de phosphates de calcium, aluminium ou fer ; ou bien encore de phosphates binaires ou plus complexes. Ils ont été étudiés avec quelques détails par les minéralogistes et les mineurs d'une part, car on les trouve associés aux gisements de phosphates examinés précédemment⁽¹⁾, par les pédologues et agronomes d'autre part, car ils proviennent de la réaction des engrais sur les constituants du sol⁽²⁾. Les listes d'auteurs données ci-dessous ne sont nullement exhaustives ; elles sont destinées à fournir quelques auteurs ayant traité les sujets envisagés et à permettre une extension ultérieure.

3.1. LES PHOSPHATES DE CALCIUM.

Phosphate monocalcique. $\text{Ca H}_4(\text{PO}_4)_2, \text{H}_2\text{O}$. Ce sel perd son eau à partir de 100° . Par chauffage prolongé, on aboutit à du pyrophosphate ou du métaphosphate de calcium. Ce sel est soluble dans l'eau, sans décomposition, si la teneur est inférieure à 1%. Pour une concentration supérieure, il y a décomposition⁽³⁾ :



Ce phosphate monocalcique est le constituant essentiel du superphosphate. Son intérêt réside dans sa solution qui lui permet, pendant un certain temps, d'être disponible pour les plantes.

(1). BRIGAUD, 1960 ; NATHAN et LUCAS, 1972 ; FLICOTEAUX, NAHON et PAQUET, 1977 ; CAPDECOMME, 1952, 1953 ; CAPDECOMME et ORLIAC, 1968 ; TESSIER, 1950, 1965 ; SLANSKY, LALLEMAND et MILLOT, 1964 ; TESSIER, FLICOTEAUX et LAPPARTIENT, 1976 ; VISSÉ, 1952 ; VIEILLARD, 1978.

(2). CHANG, JACKSON, 1957 ; ENSMINGER, 1949 ; HASEMAN, BROWN, WHITT, 1950 ; HASEMAN, LEHR, SMITH, 1951 ; KITTRICK, JACKSON, 1956 ; KUDEYAROVA, 1981 ; LINDSAY, PEECH, CLARK, 1959 ; LINDSAY, STEPHENSON, 1959 ; TAYLOR, GURNEY, LINDSAY, 1960 ; TAYLOR, GURNEY, 1965 ; TAYLOR, GURNEY, FRAZIER, 1965 ; d'YVOIRE, 1962 ; VEITH, 1978.

(3). ADAMS et CAMPBELL, 1973.

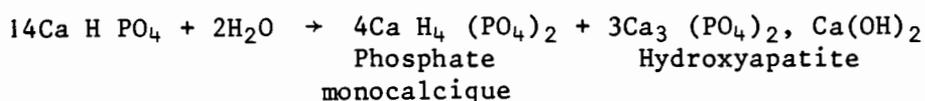
Sample	1	2	3	4	5	6
CaO	28.5	18.2	14.3	35.7	18.5	16.7
MgO	0.80	1.33	0.60	0.38	0.55	1.59
Na ₂ O	6.31	3.36	2.29	0.82	0.77	0.67
K ₂ O	8.94	15.9	18.0	0.51	13.7	15.3
(NH ₄) ₂ O	0.01	0.14	0.36	0.01	0.42	0.35
P ₂ O ₅	22.3	23.8	21.9	13.0	28.6	27.1
SO ₂	18.2	22.8	27.4	25.7	20.3	20.9
CO ₂	3.31	0.63	0.06	2.48	0.14	0.12
H ₂ O ⁻	3.09	3.05	2.50	12.6	1.27	1.69
Total N	2.20	1.24	1.41	0.43	2.17	0.21
HCl insoluble	0.27	0.27	0.27	0.47	0.20	0.16
Ignition loss at 1000 °C	10.0	20.2	30.2	22.0	30.8	30.6
Aphthalite	X	X	X	—	—	X
Biphosphammite	—	—	X	—	X	—
Brushite	—	X	X	—	X?	—
Calcite	X	X	—	X	—	—
Dahlite	—	—	—	X	—	—
Guanine	—	—	X	—	—	X
Gypsum	X	X	X	X	X	—
Hannayite	—	—	—	—	—	X
Ammonian KH ₂ PO ₄	—	—	X	—	X	X
Mirabilite	X	—	—	—	—	—
Monetite	—	X	X	X	X	X
Syngenite	X	X	X	X	X	X
Taylorite	—	—	X	—	X	—
Whitlockite	X	X	—	X	X	—
Unidentified	—	—	X	—	X	X

X present.

Tableau 19-E : Constitution de gnano de chauves-souris de la caverne de Murra-el-elevyn (Australie occidentale, BRIDGE, 1973).

Phosphate bicalcique. Ca H PO_4

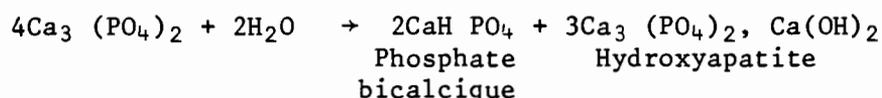
Ce sel se transforme, par chauffage, en pyrophosphate de calcium $\text{Ca}_2 \text{P}_2 \text{O}_7$. Sa solubilité est de 0,13 g/litre à 20°C ; dans l'eau chargée de gaz carbonique, elle passe à 0,82 g/litre. Cette solubilité peut être encore considérée comme importante et le phosphore, sous cette forme, est utilisable par les végétaux. L'hydrolyse fournit des phosphates mono et tricalciques.



Par conséquent, avec le temps, le phosphate bicalcique se convertit partiellement en phosphate monocalcique soluble, mais aussi en tricalcique très peu soluble (cf. Tableau 19-E).

Phosphate tricalcique $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$

Ce sel est très peu soluble, mais, dans l'eau subit une décomposition :



Ce phosphate, finement broyé, où même le minerai (*rock phosphate*) peuvent être utilisés comme engrais phosphatés, précisément en raison de leur très faible solubilité, dans les régions humides de la zone intertropicale.

Phosphate octocalcique. $\text{Ca}_4\text{H} (\text{PO}_4)_3, 3\text{H}_2\text{O}$ est difficile à synthétiser au laboratoire⁽¹⁾. Il est présent dans des sols qui ont été chaulés et traités par du superphosphate⁽²⁾. Il a été identifié dans les os des enfants et doit être considéré comme un précurseur de l'hydroxyapatite.

(1). LARSEN, 1967 ; (2). ASLYNG, 1954.

3.2. LES PHOSPHATES D'ALUMINIUM.

Il existe des phosphates anhydres Al PO_4 et des phosphates hydratés amorphes et cristallisés. Parmi ces derniers, les plus fréquemment observés sont la *variscite*, orthorhombique, et la *métavariscite*, monoclinique, répondant tous deux à la même formule $\text{Al PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ⁽¹⁾. On a identifié au Sénégal, l'*augélite* $\text{Al}_3 \text{ PO}_4 (\text{OH})_3$. La *wavellite* $\text{Al}_3 (\text{PO}_4)_2 (\text{OH})_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ est également un constituant des altérations des sédiments phosphatés. Une caractéristique commune de tous ces phosphates est leur très faible solubilité (pKps de 27 à 32). L'addition de phosphates à des sols acides riches en aluminium s'accompagne également de la formation de *variscite*. Lorsqu'il y a un mélange de fer et aluminium, il y a formation de *barrandite* $(\text{Al}, \text{Fe}) \text{ PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ où le fer remplace de manière isomorphe l'aluminium.

3.3. LES PHOSPHATES DE FER.

Comme pour l'aluminium, il existe des phosphates anhydres et hydratés, amorphes ou cristallisés. Lorsque le fer est très abondant, mal cristallisé, il peut y avoir formation de *strengite* $\text{Fe}^{III} \text{ PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. En cas de submersion permanente, seul le fer est réduit et l'on observe la présence de *vivianite* $\text{Fe}^{II}_3 (\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Ce minéral s'observe sous forme de beaux cristaux vert-bleu, qui s'oxydent facilement à l'air libre en phosphate ferrique.

3.4. LES PHOSPHATES MIXTES A CATIONS MULTIPLES.

Il est possible d'observer dans la nature et d'obtenir au laboratoire des phosphates à deux cations métalliques ou davantage. Dans le deuxième cas, ces produits résultent de l'action de différents engrais (phosphates de calcium, potassium, ou ammonium) sur les constituants minéraux du sol (minéraux argileux, oxydes ou hydroxydes).

(1). D'YVOIRE, 1962 ; KUDEYAROVA, 1981.

La variété des produits obtenus est très grande. Quelques-uns des très nombreux auteurs ayant décrit les produits obtenus ont été énumérés à la page 19.11.

a). Quelques-uns parmi les auteurs les plus anciens comme HASEMAN et al⁽¹⁾ ont identifié des *palmérites* répondant à la formule $H K_2 Al_2 (PO_4)_3, 7H_2O$. Mais il apparaît que ces minéraux sont en réalité des *taranakites*⁽²⁾⁽³⁾, connus également dans la nature et répondant à la formule $Alc_3 Al_5 H_6 (PO_4)_8, 18H_2O$ où *Alc* représente K ou NH_4 . On obtient un produit potassique ou ammoniacal suivant le type d'engrais utilisé. Ces taranakites sont identifiables, lorsqu'ils sont en concentration importante, par leur composition chimique, leur diagramme de diffraction des rayons X, leurs propriétés optiques (cristaux à section hexagonale). Ils résultent de l'action des phosphates ammoniacaux ou potassiques sur des minéraux argileux (kaolinite, halloysite), des allophanes, de la gibbsite ou la boehmite. WADA⁽⁴⁾ a décrit la présence de taranakites dans les andosols fortement phosphatés. TAYLOR et al⁽⁵⁾ ont obtenu des taranakites ammoniacales en traitant de la gibbsite par des solutions de phosphate monoammoniacal à un pH inférieur à 5,4. Au-dessus de ce pH, ils obtiennent un phosphate basique $(NH_4)_2 Al H (PO_4)_2, 4H_2O$. Avec un phosphate biammoniacal, ils obtiennent un autre phosphate basique $NH_4 Al PO_4 OH, 2H_2O$, mais dont la formation est très lente.

Tous ces produits ont pour caractéristique commune d'être très peu solubles.

b). Les *Crandallites* correspondent à la formule générale $Ca Al_3 (PO_4)_2 (OH)_5, H_2O$, où Ca^{2+} peut être remplacé par Sr^{2+} ou Pb^{2+} . Une très large variété de crandallites est connue dans la nature lorsque calcium et aluminium coexistent au voisinage des phosphates⁽⁶⁾.

(1). HASEMAN, BROWN et WHITT, 1950 ; (2). TARANAKI, localité de Nouvelle Zélande ; (3). BANNISTER et HUTCHINSON, 1948 ; (4). WADA, 1959 ; (5). TAYLOR, GURNEY, FRAZIER, 1965 ; (6). TERCINIER, 1972.

On connaît également d'autres phosphates aluminocalciques comme $\text{Ca AlH} (\text{PO}_4)_2, 6\text{H}_2\text{O}$ obtenu par TAYLOR et GURNEY⁽¹⁾ obtenu par action de solutions phosphatées calciques acides sur de la gibbsite. Une caractéristique commune de tous ces produits est leur très faible solubilité.

c). Les *Phosphates à cations multiples* sont fort nombreux. Ils présentent plusieurs cations, une formule compliquée et une très faible solubilité.

<i>Millisite</i>	$(\text{Na}, \text{K}) \text{Ca Al}_6 (\text{PO}_4)_4 (\text{OH})_5, 3\text{H}_2\text{O}$
<i>Leucophosphite</i>	$(\text{K}, \text{NH}_4) (\text{Al}, \text{Fe})_2 (\text{PO}_4)_2 \text{OH}, 2\text{H}_2\text{O}$
<i>Pallite</i>	$\text{Ca}_3 (\text{Al}, \text{Fe})_{12} (\text{PO}_4)_8 (\text{OH})_{18}, 6 \text{H}_2\text{O}$

(1). TAYLOR et GURNEY, 1964.

4. EVOLUTION DES PHOSPHATES DANS LES SOLS.

Cette évolution peut être envisagée de deux manières. La première consiste à examiner les modifications subies par les phosphates de sédiments phosphatés contenant en abondance des apatites, ou plutôt des francolites, et soumises à l'altération et la pédogenèse. Malgré la relative rareté de ces sédiments, on peut observer de véritables profils dans différentes régions du globe et tout particulièrement dans la zone intertropicale. La seconde est toute différente et consiste à examiner ce qui se passe dans un sol lorsqu'on ajoute en abondance des phosphates.

4.1. EVOLUTION AERIENNE, PEDOLOGIQUE, D'ARGILO-PHOSPHATES D'ORIGINE MARINE.

L'exemple proposé est la coupe de Lam-Lam au Sénégal⁽¹⁾. De nombreux autres exemples peuvent être trouvés dans la littérature et concernent la Nigéria, le Togo, la République centrafricaine, les îles Christmas, le Brésil, la Floride⁽²⁾.

Le matériau de départ est un mélange d'argiles et limons avec des lits de phosphates de calcium épais de 6 mètres. Au-dessus de celui-ci on observe un "*ensemble de transition*" d'environ 2,5 m caractérisé par des changements de couleur, diminution des silex originaux, l'apparition de revêtements argilo-ferrugineux. A ces couches succède un "*ensemble phosphaté alumino-calcaïque à structure originelle conservée*". L'ensemble supérieur de 12 m environ est "*detritique cuirassé*". On a donc une véritable succession d'horizons d'un profil pédologique.

(1). Etudiée par FLICOTEAUX, NAHON et PAQUET, 1977. Lam-lam est une localité située au nord-est de Thiès. Pour la géologie régionale cf. BRIGAUD, 1960 ; (2). RUSS et ANDREWS, 1924 ; BIGOTTE et BONIFAS, 1968 ; TRUEMAN, 1965 ; ALTSCHULER et al 1949 .. à 1973.

Une caractéristique importante de ce profil concerne la transformation des minéraux argileux et des phosphates de calcium originels en un ensemble de minéraux nouveaux, kaolinite d'une part, phosphates d'aluminium divers d'autre part, sous l'influence d'une "altération de type latéritique".

Les montmorillonites et illites des sédiments évoluent en kaolinite depuis le bas vers le haut du profil. Le fer des minéraux argileux est expulsé des réseaux et cristallise sous forme de goethite.

Les fluor-carbonate-apatites sédimentaires sont modifiées par les solutions percolant à travers le profil. Du bas vers le haut, on voit apparaître des phosphates aluminocalciques, de la millisite, puis de la crandallite sous différentes formes. Le terme final est constitué par des phosphates d'alumine (wavelite et augélite). Simultanément, à différents niveaux du profil on voit précipiter du quartz, de la calcédoine, de la calcite. Par conséquent on a, du bas vers le haut, une succession minéralogique, allant des produits à structure et composition "complexe" à des produits de plus en plus simples, comme dans les sols ferrallitiques avec, en plus, des phosphates d'aluminium. La réaction de l'ion phosphate avec ce métal apparaît l'emporter sur celle avec le fer qui subsiste sous forme de goethite (la strengite est rarement observée), alors que la gibbsite n'est pas identifiée. Il y a donc une réaction préférentielle du phosphate pour l'aluminium plutôt que pour le fer (sur laquelle on reviendra). Cette succession minéralogique n'est pas propre au Sénégal, elle a été reconnue dans les autres gisements du même type. Les premiers observateurs ont considéré qu'il y avait là une véritable formation pédologique analogue à celle des sols latéritiques et lui avait ^{été} donné le nom de "latéritoïde phosphaté". Il s'agit d'un sol ferrallitique particulier : sol ferrallitique phosphaté. L'altération des phosphates calciques aboutit, dans les cas observés à la concentration en surface de phosphates aluminocalciques ou aluminiques mais non de phosphates ferriques ; le fer s'individualisant sous forme d'hydroxyde.

4.2. EVOLUTION DES PHOSPHATES AJOUTES AUX SOLS.

Les végétaux ont besoin de phosphore pour assurer leur développement. Mais les quantités disponibles dans les sols sont limitées et le développement d'une agriculture de haut niveau implique l'addition périodique aux sols de phosphates pour compenser les exportations.

L'étude du comportement des phosphates dans les sols ^{rend} ~~comporte~~ celle des points suivants : a). Le phosphore existant dans les sols, avant toute addition ; b). Les caractéristiques des formes de phosphore ajoutées aux sols et tout spécialement leur solubilité ; c). La fixation des phosphates sur les constituants du sol et sur quelques sols particuliers ; d). La libération de ce phosphore ; e). L'effet de l'addition de phosphates sur quelques propriétés des sols.

4.2a. TENEURS ET FORMES DU PHOSPHORE DANS LES SOLS.

D'une manière générale, le phosphore dans les sols s'évalue actuellement en ppm de P. Mais, ceci s'applique surtout aux analyses d'orientation agronomique. Toutefois, dans les analyses totales de sols, où les résultats sont exprimés en oxydes, les résultats continuent d'être donnés en $P_2O_5\%$. Il est utile de pouvoir convertir rapidement les résultats d'un système dans un autre ⁽¹⁾.

On distingue les formes suivantes :

1). Le *Phosphore total* est obtenu par l'attaque du sol par un réactif acide concentré ou par une fusion alcaline. Les résultats varient avec le réactif et il est nécessaire de spécifier celui qui a été utilisé (Chapitre 8). Les résultats obtenus sont très variables et dépendent d'un grand nombre de facteurs (3000 à moins de 100 ppm de P suivant les sols).

(1). On rappelle que 1 ppm de P correspond à 2,29 ppm de P_2O_5 .

Les sols les plus riches présentent des teneurs comprises entre 2000 et 3000 ppm (chernozems et sols bruns, p. ex.) tandis que les sols ferrallitiques n'ont, en général, que 200 à 500 ppm. Mais ceci est très approximatif et certains sols des régions intertropicales peuvent contenir de fortes teneurs en phosphore. Quoiqu'il en soit, on considère que les "sols tropicaux", où l'altération est très poussée ont les teneurs les plus faibles⁽¹⁾ ; ce sont ceux qui en ont le plus besoin et qui les fixent avec le plus d'énergie.

2). Le *Phosphore organique* représente une fraction importante du phosphore total (20 à 80%). Cette forme apparaît la plus significative pour le développement des végétaux, lorsqu'aucune fumure phosphatée n'est appliquée aux sols. Toutefois, elle est difficilement disponible pour les végétaux ; elle l'est davantage si la minéralisation est accrue. Ce phosphore peut être mis en évidence après oxydation de la matière organique par de l'eau oxygénée ou bien après lessivage du sol par un acide et extraction par une solution alcaline.

Le phosphore organique du sol⁽²⁾ appartient à trois types de composés : des phospho-lipides solubles dans l'éther, des phospho-glucides comme la *phytine* qui est un sel de l'acide inositol-hexaphosphorique lié à du fer ou de l'aluminium à pH acide, ou du calcium ou du magnésium à pH neutre ou alcalin ; des acides nucléiques qui, par hydrolyse, libèrent de l'acide phosphorique, des sucres (pentoses) et des bases comme la purine ou la pyrimidine.

3). Le *Phosphore minéral*. Cette forme est subdivisée conventionnellement depuis CHANG et JACKSON⁽³⁾ en cinq fractions. Trois d'entre elles sont considérées comme actives⁽⁴⁾ à savoir : le phosphore lié au *calcium* (*P-Ca*), le phosphore lié au *fer* (*P-Fe*) et le phosphore

(1). SANCHEZ, 1976 ; (2). BREMER, 1961 ; (3). CHANG et JACKSON, 1957 ; (4). Dans leur action sur le développement des végétaux.

Soil Phosphorus Fractions in the Profile of an Oxisol of Carimagua, Llanos Orientales, Colombia

Horizon (cm)	Organic C (pH)	Organic C (%)	Base Saturation (%)	Total P (ppm)	Percent of total P					
					Organic P	Ca-P	Al-P	Fe-P	Reductant- Sol Fe-P	Occluded Al-P
0-6	4.5	2.26	7	185	77	0.9	0.8	10	9	1
6-15	4.6	1.84	7	151	75	0.6	0.9	11	11	1
15-40	4.6	1.13	13	126	73	0.7	1.2	6	17	1
40-70	4.9	0.53	15	114	55	0.8	1.3	7	34	1
70-100	5.1	0.43	29	90	47	0.6	1.0	9	41	1
100-150	5.1	0.24	21	84	35	0.7	1.2	4	53	4

Source: Benavides (1963).

Tableau 19-F : Fractions du phosphore du sol dans un oxisol de Carimagua, Llanos Orientales, Colombia (SANCHEZ, 1976).

lié à l'*aluminium* (P-Al), présente sous forme de particules discrètes ou de revêtements ou adsorbées sur les argiles ou les limons. Deux autres sont considérées comme peu actives: les formes *occluses* sont du P-Al ou P-Fe entourées d'une enveloppe d'un autre matériau qui empêche la réaction de ces phosphates avec les solutions du sol ; les formes "réductibles" sont celles qui sont entourées par des matériaux qui peuvent être totalement ou partiellement dissoutes en conditions anaérobies (oxydes ou hydroxydes de fer ou manganèse). Ces catégories de phosphore sont citées ici car elles sont très fréquemment utilisées dans les travaux sur le phosphore du sol⁽¹⁾. Mais cette classification peut être critiquée comme elle l'a été par LARSEN⁽²⁾: "De telles méthodes doivent être arbitraires car les réactifs provoquent inévitablement une redistribution du phosphore pendant l'extraction. Les composés identifiés peuvent ne pas être présents dans le sol initial".

Quoiqu'il en soit, la prédominance d'une forme donnée est liée au pH du sol et au degré d'altération des matériaux. A pH neutre ou alcalin, ce sont les phosphates calciques qui prédominent, tandis qu'à pH acide les phosphates de fer et d'aluminium sont prépondérants ; dans les sols où l'altération est la plus poussée, les phosphates occlus ou réductibles sont les plus abondants. Le tableau 19-F donne la répartition des différentes formes du phosphore dans un oxisol de Colombie.

4.2b. FORMES DE PHOSPHORE AJOUTÉES AUX SOLS . LEURS CARACTÉRISTIQUES.

Les quantités de phosphore disponibles (à des degrés divers) dans les sols étant très faibles comme on vient de voir et les besoins des végétaux importants⁽³⁾, il est donc nécessaire d'en ajouter aux sols pour avoir des récoltes abondantes. L'industrie met à la dis-

(1). DABIN, 1970 ; (2). LARSEN, 1967 ; (3). 1 à 2,5% de la matière sèche des plantes est constitué de phosphore exprimé en P₂O₅.

position des agriculteurs de nombreux types de phosphates. Leur intérêt dépend de leur solubilité, de leur réactivité avec les constituants du sol, et de la facilité avec laquelle ils peuvent être "assimilés" par les végétaux.

Dans le phosphate sédimentaire naturel⁽¹⁾, la teneur en phosphore est souvent très variable et le matériau peut rarement, sauf dans le cas de minerais très riches, être utilisé tel quel ; il doit être tamisé, lavé ou encore soumis à la flottation, ou à la calcination pour élever la teneur en phosphore.

On peut alors traiter le minerai par broyage. Le produit obtenu peut être utilisé, en raison de sa très faible solubilité comme engrais à action très lente. Mais la présence de fluor constitue un obstacle à son utilisation directe. Il est donc nécessaire de s'en débarrasser. Divers procédés sont possibles a). Par un traitement acide, on dissout le phosphate et précipite les fluorures sous forme de sels insolubles. La solution phosphorique sera transformée en phosphates de calcium b). Par un traitement ~~en fluorure de silicium~~, ^{acide en présence de silice, les fluorures se transforment en} SiF_4 , volatil. Dans l'un et l'autre cas, le réseau de l'apatite est détruit.

Le *Superphosphate* a été longtemps le principal engrais phosphaté fabriqué par l'industrie chimique à partir des divers minerais (à apatites ou francolites). Le minerai est attaqué par de l'acide sulfurique pour se débarrasser du fluor et ajouté en quantité suffisante pour former du phosphate monocalcique, associé à du sulfate de calcium :



Le phosphate formé est facilement soluble, mais il évolue lentement vers des phosphates de moins en moins solubles surtout si du fer et de l'aluminium sont présents, en abondance.

(1). KHASAWANEH et DOLL, 1978.

Les *scories de déphosphoration*. La fonte contient toujours des teneurs appréciables de phosphore dont on veut se débarrasser au cours de l'élaboration de l'acier. Dans le procédé Bessemer, on utilise un convertisseur dont les parois sont revêtues de magnésie et auquel on ajoute de la chaux⁽¹⁾. L'air brûle le carbone et le soufre de la fonte, tandis que le phosphore se sépare sous forme de laitier silico-phosphaté à cations multiples. Le refroidissement de ce produit donne la "*scorie de déphosphoration*" qui est très recherchée par l'agriculture pour sa richesse en phosphore et en cations.

Autres produits phosphatés. La très grande majorité des phosphates naturels et de synthèse présentent les inconvénients d'être soit peu solubles (phosphates tricalciques) soit de comporter une charge non indispensable (comme le sulfate de calcium⁽²⁾) susceptible de grever les frais de transport. On a donc cherché à synthétiser d'autres produits.

La méthode la plus radicale consiste à traiter les phosphates tricalciques naturels au four électrique en présence de charbon et de silice pour obtenir du *phosphore* qui sera transporté dans des wagons-citernes jusqu'au lieu de son utilisation où il sera converti en acide phosphorique neutralisé ensuite par une base convenable. On peut aussi fabriquer de l'*acide phosphorique* par traitement du phosphate tricalcique par l'acide sulfurique (sans s'arrêter à la phase superphosphate).

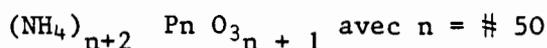


On accumule alors un sous-produit, le sulfate de calcium, dont on n'a qu'une utilisation limitée. L'acide phosphorique sert à obtenir des phosphates variés de potassium ou d'ammonium en particulier des

(1). Procédé Thomas-Guildchrist ; (2). cf. Chapitre 22.

polyphosphates qui n'existent pas dans la nature et dont une liste inspirée de HASHIMOTO et LEHR⁽¹⁾ est donnée ci-après :

Phosphate diammonique ou DAP	$(\text{NH}_4)_2 \text{H PO}_4$
Pyrophosphate d'ammonium	$(\text{NH}_4)_3 \text{H P}_2\text{O}_7, \text{H}_2\text{O}$
Tripolyphosphate d'ammonium	$(\text{NH}_4)_5 \text{P}_3 \text{O}_{10}, \text{H}_2\text{O}$
Tetrapolyphosphate d'ammonium	$(\text{NH}_4)_6 \text{P}_4 \text{O}_{13}, 2\text{H}_2\text{O}$
Polyphosphates à longue chaîne :	



Phosphates cycliques :

Trimétaphosphates	$(\text{NH}_4)_3 \text{P}_3 \text{O}_9$
Tetramétaphosphates	$(\text{NH}_4)_4 \text{P}_4 \text{O}_{12}$
Hexamétaphosphates	$(\text{NH}_4)_6 \text{P}_6 \text{O}_{18}$

Ces produits ont l'avantage de présenter, sous un volume réduit, des quantités élevées des éléments dont l'agriculture a besoin. Ajoutés aux sols, ils sont encore mobiles pendant la première semaine ; au bout de la quatrième, ils sont pratiquement immobilisés.

4.2c. REACTION DES PHOSPHATES AVEC LES CONSTITUANTS DU SOL.

L'acide phosphorique ajouté au sol disparaît rapidement des solutions. Il est fixé par le sol, il devient très vite insoluble ; il constitue une réserve lentement et difficilement accessible aux végétaux. Le mécanisme de cette insolubilisation a été très souvent débattu et parfois avec vigueur. KITTRICK et JACKSON⁽²⁾ ont envisagé trois possibilités : substitution isomorphe de SiO_4 par PO_4 dans les tétraèdres, ou bien de OH sur les bords des cristallites, adsorption par les minéraux, précipitation de phosphates nouveaux "insolubles".

(1). HASHIMOTO et LEHR, 1973 ; (2). KITTRICK et JACKSON, 1956.

P adsorbé en
mg/g $\frac{X}{M}$
m

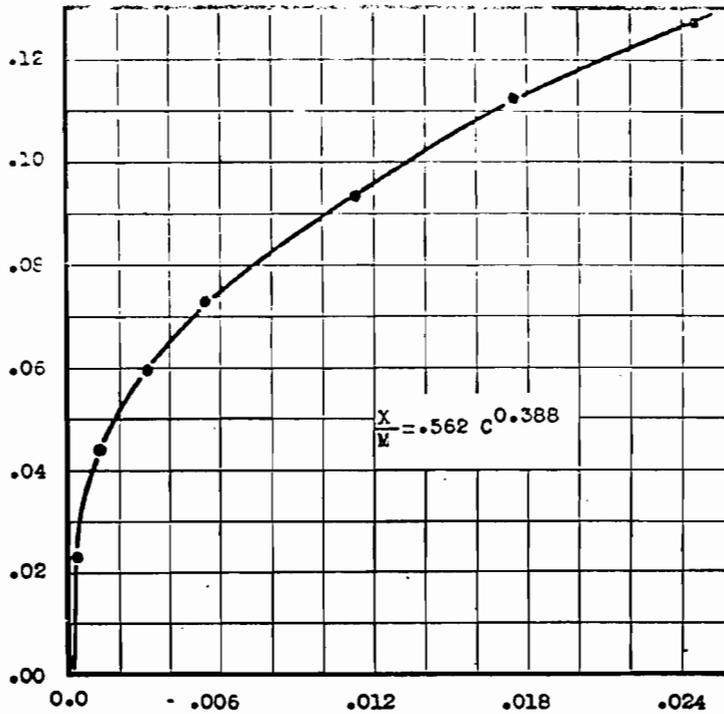


Fig.19.2 : Adsorption de phosphate en solution diluée par la kaolinïte.
LOW et BLACK, 1950

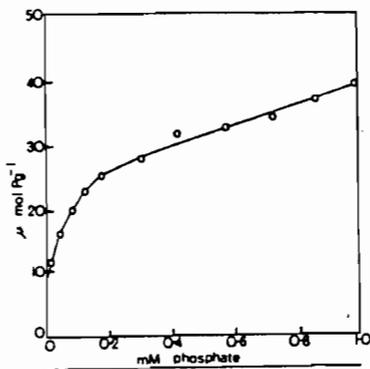


Fig.19-3 : Adsorption de phosphate
par un oxisol.
(PARFITT, 1977)

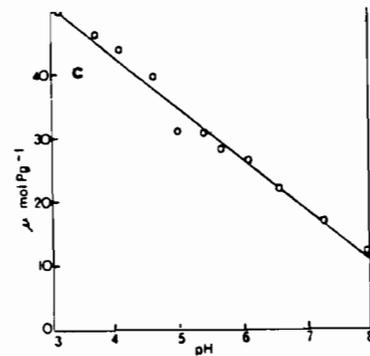


Fig.19-4 : Variation de P adsorbé, en
fonction du pH, par l'oxisol
de la Fig.19-3 (PARFITT, 1977).

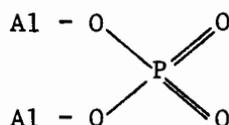
La *substitution isomorphe* a été évoquée lorsque l'on a constaté⁽¹⁾ que lorsque l'on met en présence des phosphates et de la kaolinite, il apparaît dans les solutions de la silice qui n'existait pas avant. Elle ne peut provenir que de l'argile, et se poursuit indéfiniment ; la quantité est proportionnelle à celle du phosphore. Mais, en fait, le phosphore ne prend pas la place de la silice ; il se combine à l'aluminium pour former de nouveaux phosphates, avec destruction du réseau de la kaolinite par *phosphatolyse*. Par conséquent, la substitution est plutôt une expulsion de la silice et non son remplacement par des ions phosphate.

Le mécanisme de l'*adsorption* a été longuement étudié et à la faveur de nombreux physico-chimistes du sol⁽²⁾. PARFITT⁽³⁾ déclare que ce mécanisme est "firmly established". L'adsorption est la concentration à la surface d'un solide d'un matériau liquide ou gazeux ; s'il pénètre à l'intérieur du sol on parlera d'absorption. Pour que le phosphore soit utilisable par les végétaux, il faut qu'il puisse être libéré, par conséquent, la désorption est particulièrement importante.

L'adsorption est maximum lorsque les surfaces sont chargées positivement et à bas pH, à un pH inférieur au PCZ du solide. Dans ces conditions l'adsorption est rapide et l'équilibre est atteint au bout de quelques heures. Avec des produits alumineux comme la kaolinite, la gibbsite ou la boehmite, le phosphate est fortement adsorbé sur les bordures des cristallites avec formation d'un complexe du type :

(1). ENSMINGER, 1949 ; LOW et BLACK, 1950 ; (2). MULJADI, POSNER, QUIRK, 1966 ; WEY, 1953-1955 ; GASTUCHE, FRIPIAT, SCKOLSKI, 1963.

(3). PARFITT, 1977.



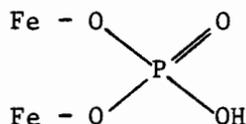
ou : $\text{O} - \text{Al} - \text{O} - \text{PO}_2$

Cette adsorption a lieu sur les minéraux argileux 2/1 ou 1/1 uniquement avec Al (et non avec Mg). Le remplacement d'un minéral alumineux par un minéral magnésien supprime l'adsorption. La présence d'un complexant de l'aluminium (fluorure ou aluminon) empêche également l'adsorption (WEY⁽¹⁾).

Avec les produits alumineux, l'intensité de fixation des phosphates a lieu dans l'ordre suivant :

Hydroxydes amorphes > gibbsite et > illite > kaolinite > smectite
 et allophanes > boehmite

Avec les produits ferrugineux (oxydes et hydroxydes) on a un phénomène identique avec formation de :



Ici encore, l'adsorption est forte à pH inférieur au PCZ.

L'adsorption est particulièrement nette lorsque la concentration de la solution phosphatée est ~~faible~~ ^{faible}. Pour MULJADI et al, l'adsorption a lieu sur les Al de bordure pour des concentrations inférieures à 10^{-3}M . Entre 10^{-3} et 10^{-1}M , la concentration est considérée comme forte, et il y a pénétration dans le cristallite. Le premier cas correspond au contact d'un sol et d'une solution, tandis que le second correspond au contact d'un engrais et d'un sol. Pour des concentrations élevées on quitte le domaine de l'adsorption pour celui de la précipitation chimique.

(1). WEY, 1953-1955.

L'expression de la quantité de phosphore fixé en fonction de la concentration finale de la solution donne une courbe type Freundlich où :

$$\frac{x}{m} = K c^{1/n}$$

- x : quantité de produit adsorbé
- m : poids de l'adsorbant
- k, n : constantes
- c : quantité de solution en équilibre

Pour le contact kaolinite-phosphate, l'équilibre est atteint au bout de 1,5 h (LOW et BLACK, 1950, Fig.19-2 ; PARFITT, 1977, Fig.19-3). La quantité de phosphate adsorbée est proportionnelle à la température, inversement proportionnelle au $pH^{(1)}$ (Tableau 19-G, Fig. 19-4).

Le troisième mécanisme est celui de la *précipitation chimique* qui intervient lorsque la concentration est très élevée et le temps très long. De nombreux chercheurs américains⁽²⁾, entre autres, ont montré qu'après la *phosphatolyse* avait lieu la synthèse de phosphates nouveaux dont un certain nombre ont été présentés au paragraphe 3. Ils ont montré également que l'on pouvait appliquer les principes du produit de solubilité à ces réactions. On rappelle que les produits ainsi obtenus ont un pKps compris entre 39 et 57. Il est intéressant de signaler que les phosphates peuvent être utilisés pour combattre la *toxicité aluminique*. Aux pH acides, l'aluminium échangeable peut être précipité sous forme de phosphate d'aluminium. Suivant COLEMAN et al⁽³⁾, 1 mé/100 g d'aluminium échangeable peut fixer 70 ppm de P.

Lorsqu'on ajoute des phosphates à un sol riche en hydroxydes de fer et d'aluminium, on assiste à une véritable *compétition* entre ces deux métaux⁽⁴⁾. On constate que le phosphate d'aluminium se forme

(1). CHATTERJEE et DATTA, 1951 ; WEY, 1953-1957 ; (2). KITTRICK et JACKSON, 1956 ; LOW et BLACK, 1950 ; (3). COLEMAN, THORP, JACKSON, 1960 ; (4). CHANG et CHU, 1961 ; SHELTON et COLEMAN, 1967 ; TAYLOR et GURNEY, 1965.

le premier, tandis qu'avec le temps, jusqu'à trois ans, c'est le phosphate ferrique qui devient prépondérant. Le phosphate ferrique ne se forme rapidement que si les hydroxydes ferriques sont très divisés ou l'aluminium déficient. Ceci paraît en contradiction avec les observations des profils dérivés des sédiments phosphatés. En effet, on constate que le phosphore est combiné uniquement avec l'aluminium (et/ou au calcium) avec l'absence de gibbsite et présence d'hydroxydes de fer, sans phosphate ferrique. Les produits de solubilité de la variscite et de la strengite sont très proches avec toutefois une valeur plus faible pour la première que pour la seconde. L'estimation par la technique de CHANG et JACKSON est-elle la plus appropriée ? N'y-a-t-il pas possibilité de formation de phosphates à cations multiples riches en aluminium ~~et que~~ ^{dont} le produit de solubilité est beaucoup plus faible que celui des phosphates ~~simples~~ d'aluminium ou de fer. ^{De plus l'échelle de temps est tout à fait différente.}

Quoiqu'il en soit, à court ou long terme, le phosphate ajouté au sol est rapidement retiré des solutions du sol, qu'il soit adsorbé sur les constituants ou qu'il réagisse ~~se~~ avec eux pour former de nouveaux produits.

Réaction des phosphates avec la matière organique. Divers travaux ⁽¹⁾ ont montré qu'il y avait des liaisons entre la matière organique et les ions phosphates à travers des cations métalliques. La présence de fer et d'aluminium dans les molécules d'acide humique ou fulvique apparaît nécessaire à la formation de complexes phospho-organo-métalliques. Le phosphate agit comme un ligand dans les complexes et le métal comme un pont entre l'acide fulvique et le phosphate. Pour CHAMINADE ⁽¹⁾, le pont métallique peut être assuré par du calcium.

Tous les sols fixent les phosphates à des degrés divers. Ceux qui les fixent le moins énergiquement sont les plus riches en smectites comme les chernozems et les sols brunifiés. Ceux qui les fixent le

(1). CHAMINADE, 1944 ; LEVESQUE et SCHNITZER, 1967 ; SINHA, 1971 a et b ; BIDOM, 1981.

plus sont les sols riches en sesquioxides et kaolinite de la zone intertropicale. Mais les andosols riches en produits amorphes et matière organique sont ceux qui fixent les plus fortes quantités⁽¹⁾. Cette propriété a été reconnue depuis longtemps, mais elle est utilisée maintenant pour caractériser les andosols.

4.2d. LIBERATION OU DESORPTION DU PHOSPHORE DANS LES SOLS.

Les plantes puisent dans les solutions du sol le phosphore dont elles ont besoin. Le phosphore des solutions est approvisionné à partir des différentes formes présentes dans le sol, organiques ou minérales. BECKWITH⁽²⁾ a montré que la concentration de 0,2 ppm de P, si elle est constamment maintenue dans les solutions, convient au développement de la plupart des cultures. La quantité de phosphore nécessaire pour atteindre ces 0,2 ppm P dans la solution en équilibre avec le sol est appelé le *besoin standard en phosphore*⁽³⁾.

La connaissance de ce besoin en phosphore est donc une donnée intéressante du sol, car elle dépend dans une large part de la nature même du sol et de ses constituants et de la manière dont ils fixent le phosphore. La figure 19-5 concerne deux sols montrant la même déficience en phosphore. Un sol A fixe peu de phosphore ; le rendement maximum est facilement atteint avec une quantité X de P. Par contre, le sol B fixe fortement le phosphore, un rendement analogue à celui de B avec X ne peut être atteint qu'avec une quantité Y. On connaît la quantité de phosphore à ajouter au sol pour obtenir une concentration donnée dans la solution du sol, en ajoutant, au laboratoire, des quantités connues de phosphate, agitant pendant 6 jours et déterminant la quantité qui reste en solution⁽⁴⁾. On établit ainsi une "isotherme de fixation du phosphore". Un exemple pour divers sols est fourni par

(1). WADA, 1959 ; AMANO, 1981 ; (2). BECKWITH, 1965 ; (3). en anglais *Standard Phosphorus Requirement* ou SPR ; (4). Travaux de FOX et KAMPRATH, 1970 ; JUO et FOX, 1977 ; FOX et SEARLE, 1978.

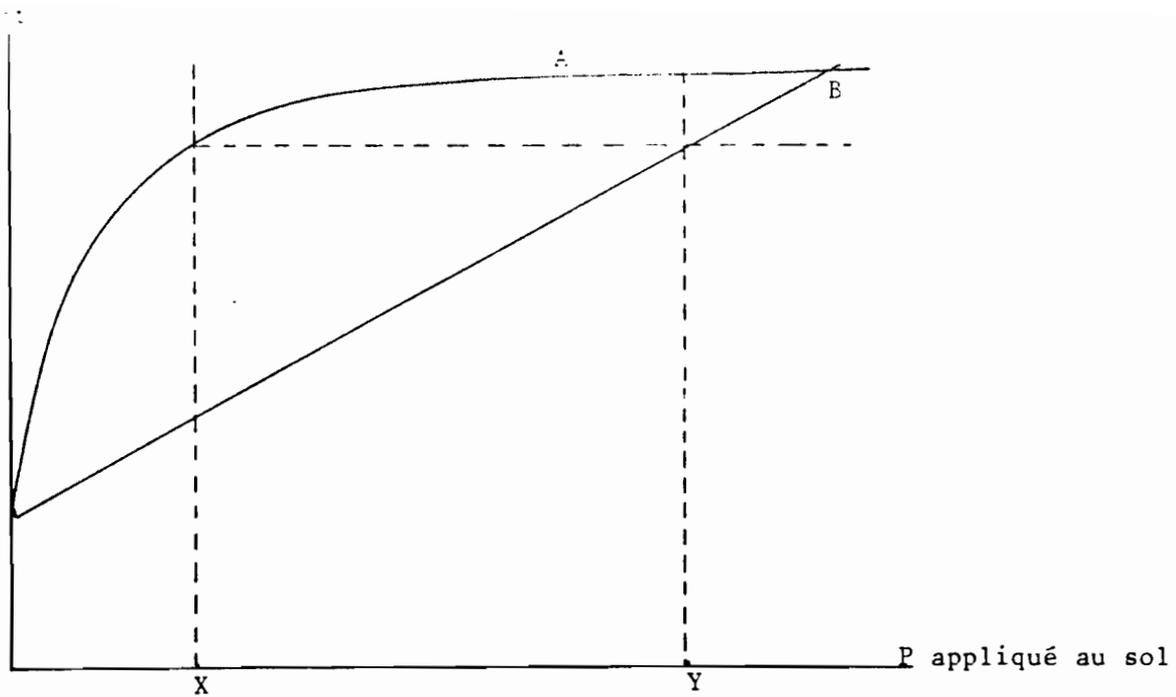


Fig.19-5 : Relation entre rendement et phosphore appliqué au sol. Le sol A fixe peu de Phosphore, la quantité X pour obtenir un bon rendement est nécessaire. Le sol B fixe énergiquement le phosphore, la quantité Y est nécessaire pour obtenir le même rendement (UEHARA et GILMAN 1981)

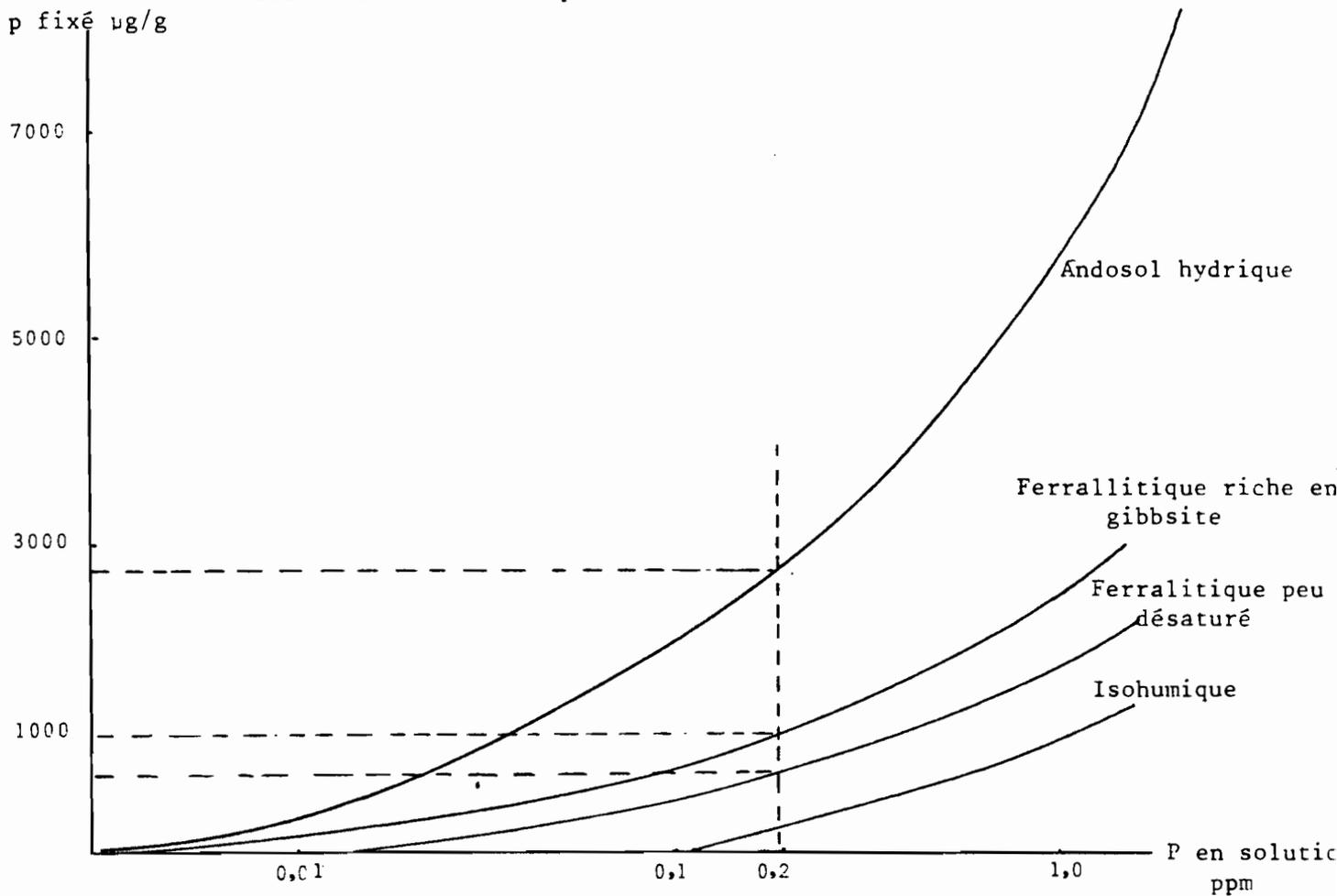


Fig.19-6 : Courbes de fixation de phosphore de quatre sols argileux de composition minéralogique différente FOX (1978) in UEHARA et GILLMAN, 1981.

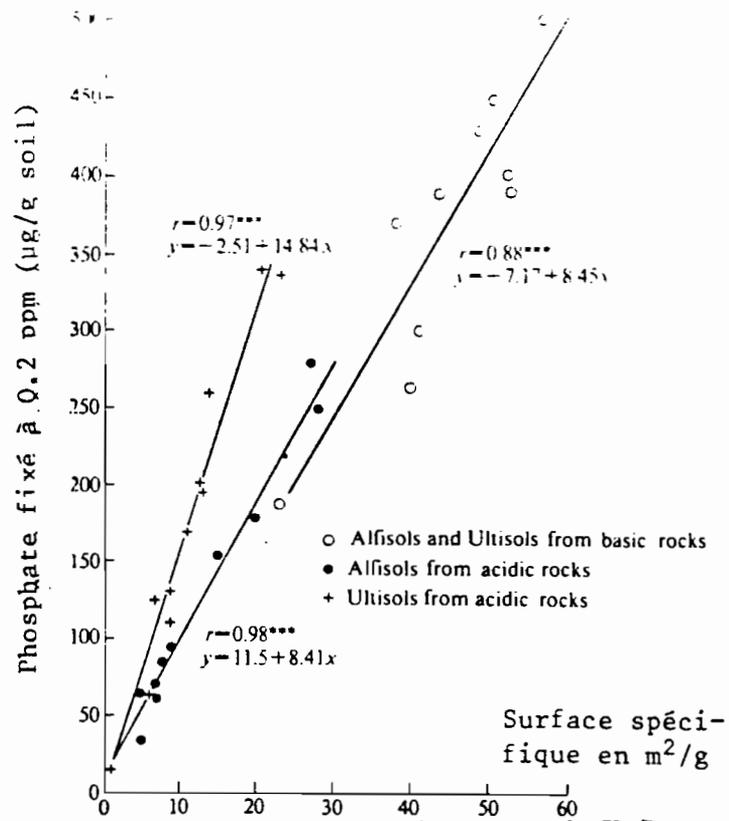


Fig. 19-7 : Relation entre la quantité de phosphate fixée à 0,2 ppm et la surface spécifique. (JVO & FOX 1977)

pH	Kaolinite	Montmorillonite
3,0	309,7	157,7
5,0	218,3	147,2
7,0	126,1	73,6
9,0	22,7	43,7

TABLEAU 19-G : Variation de P_2O_5 fixé par des minéraux argileux en fonction du pH (CHATTERJEE et DATTA, 1951)

SPR en ppm de P	Echelle	Constituants moyens
< 10	Très faible	Quartz, mat. organique
10 - 100	Faible	Minéraux argileux 1/1, 2/1, quartz
100 - 500	Moyen	Minéraux argileux 1/1 et oxydes à faible surface spécifique
500 - 1000	Elevé	Oxydes à forte surface spécifique
> 1000	Très élevé	Allophane et matériaux amorphes désilicifiés

TABLEAU 19-H : Relation entre le SPR et la constitution minéralogique des sols (JUO et FOX, 1977)

est fourni par la figure 19-6. Elle montre que pour obtenir 0,2 ppm de P en solution les quantités fixées sont très variables et dépendent de la nature des constituants minéraux du sol. JUO et FOX⁽¹⁾ ont proposé le Tableau 19-H montrant les relations entre le SPR (à 0,2 ppm de P) et la minéralogie des sols.

La fixation du phosphore est maximum pour les sols à allophane (andosols). Cette fixation a été jugée suffisamment importante pour différencier les andosols des autres sols et une méthode faisant appel à la fixation de l'acide phosphorique par les allophanes, est actuellement à l'étude.

Il est donc bien assuré que la nature des constituants minéraux est un facteur important dans les relations sol-phosphore. Celles-ci peuvent s'exprimer également à travers la surface spécifique de l'échantillon. JUO et FOX ont montré que la quantité de phosphore fixé était fonction de la surface spécifique (Fig. 19-7) ; ce type de relation est voisin de celui de la silice.

Un autre paramètre important dans la fixation du phosphore est la présence d'anions organiques. Les anions des réactifs comme l'aluminon, tartrate, oxalate, citrate⁽²⁾ qui forment des chélates avec le fer et l'aluminium sont de nature à retarder ou empêcher l'insolubilisation du phosphore dans les sols riches en oxydes et hydroxydes. Chaque anion a un pouvoir "retardateur" différent. Dans les sols, les produits humiques naturels sont tout à fait capables d'empêcher l'insolubilisation du phosphore. Mais cette action ne s'étend pas au-delà de quelques semaines⁽³⁾.

4.2e. MODIFICATIONS DE CERTAINES CARACTERISTIQUES DES SOLS PAR LES PHOSPHATES.

Dans le chapitre 12, on a montré que la CEC d'un sol pouvait s'exprimer par les relations :

(1). JUO et FOX, 1977 ; (2). COOKE, 1951 ; (3). CHAMINADE et al, 1947.

$$\begin{aligned} \text{CEC} &= S \times \sigma \\ \text{ou } \sigma &= 1,34 \times 10^{-5} C^{1/2} (\text{pHo}-\text{pH}) \end{aligned}$$

ou C est la concentration du sol en électrolyte

S la surface spécifique

Divers chercheurs comme WANN et UEHARA⁽¹⁾, GILLMAN et FOX⁽²⁾ ont montré que l'addition de phosphate au sol diminue la valeur de pHo et par conséquent augmente σ et CEC. Une autre conséquence est le retard dans la lixiviation des cations Ca, Mg, K appliqués aux sols. Cet effet est variable pour les divers sols, mais est particulièrement net pour les horizons humifères des andosols.

(1). WANN et UEHARA, 1978 ; (2). GILMAN et FOX, 1980.

5. CONCLUSIONS.

Le phosphore est un constituant qui a un rôle quantitatif très peu important. Il provient surtout de minéraux fluoro-carbonato-phosphatés comme les apatites des roches cristallines et les francolites des roches sédimentaires.

Les besoins des végétaux en phosphore font que les phosphates sont très recherchés, exploités et transformés en produits nouveaux répandus abondamment sur les sols. L'action des phosphates sur les sols est très rapide. Ils réagissent avec les produits minéraux des sols (minéraux argileux 2/1 ou 1/1, oxydes et hydroxydes).

Des quantités modérées de phosphore se fixent suivant un mode d'adsorption sur les Fe et Al des minéraux. Des quantités plus importantes déterminent l'attaque des constituants avec formation de nouveaux phosphates (de Ca, Fe et Al) qui précipitent et obéissent aux lois de la solubilité. Si on est en présence de Fe et Al seuls, les phosphates d'alumine précipitent les premiers pour faire place, au bout de quelques années à des phosphates ferriques ; mais à très long terme (à l'échelle géologique) seuls les phosphates d'aluminium simples ou complexes subsistent, en raison de leur très faible solubilité.

L'action des phosphates sur les sols acides est particulièrement bénéfique, car ils contribuent à l'élimination de l'aluminium échangeable, à l'augmentation de la CEC et limitent la perte des ions échangeables.

"La très faible solubilité des phosphates du sol jointe à l'addition régulière d'engrais de phosphatés va se traduire par une augmentation graduelle du phosphore du sol".

N.B. - Alors que la rédaction de ce chapitre était achevée, l'Académie d'Agriculture de France faisait paraître un numéro spécial correspondant à la séance du 10 Février 1982 et intitulé "Le Phosphore et la Vie". Ce numéro introduit par S. HENIN comprend des articles de A. MOYSE, R. FERRANDO, L. GACHON et J-C. IGNAZZI sur différents aspects du phosphore. Le lecteur est vivement invité à compléter sa documentation par la lecture de cet ouvrage.

INDEX

du Volume 2 de la
Quatrième Partie.

A

Acidité du sol	18-27	Brookite	17-43
Adamaoua	18-19	Brucite	17-23
Adsorption des phosphates	19-24,25,26		
Allochtonie	18-21		
Altération des phosphates	19-16,17		
Aluminium			
accumulation	18-17	Calcédoine	17-4
échangeable	18-25	Calcium (phosphates de)	19-11,12
dosage	18-34	CEC (et phosphates)	19-30
extraction	18-26	Céphaline	19-10
ions	18-25	Chlorapatite	19-7
toxicité de l' phosphates d' et pédogenèse	18-28 19-13 18-36	Coesite	17-4
Anatase	17-43	Collophane	19-7
Apatites	19-7	Crandallites	19-14
Augélite	19-12,17		
Augite titanifère	17-44		
Autochtonie	18-21		

B

Baddeleyite	17-47
Bandama	17-29
Barrandite	19-13
Barrière chimique	18-32
Bauxites	18-23
Bauxites de karst	18-18,20
Bauxites latéritiques	18-18
Besoin standard en phosphore (SPR)	19-28
Biolite	17-33
Boehmite	18-2

Désorption (des phosphates)	19-28
Diagramme d'équilibre des composés siliceux	17-17
Diatomite	17-33

F

Fer (hydroxydes de) et silice	17-23
Fluor	19-7,8,21
Fluorapatite	19-7
Francolite	19-8

IV. I. 2

Freundlich (équation de)	19-26	Leucoxène	17-45
		Libération (des phosphates)	19-28
G		Lutte contre la toxicité aluminique	18-30
Gibbsite	18-4 et suiv. 18-17		M
Gibbsite et kaolinite	18-14,15		
Goulot d'étranglement chimique	18-32	Mascareignite	17-34
Grass opal	17-33	Métaphosphorique (acide)	19-3
Guanine	19-9	Métavariscite	19-13
Guano	19-9	Millisite	19-15
		Monazite	19-7
H			O
Hexamétaphosphate de sodium	19-3,23	Octocalcique (phosphate)	19-12
Hydroxyapatite	19-7	Opale	17-4
Hydroxydes d'aluminium	18-17	Opale A	17-12
		Opale biogénique	7-4
I		Opale CT	17-12
Indice de réactivité de la silice	17-25	Opale cristobalite	17-4
Indice de saturation de la silice	17-27	Opale tridymite	17-4
		Opaline silica	17-34
		Ortho phosphorique (acide)	19-3
		Oxydes (de silicium)	17-3
K			P
Kaolinite (dissolution de la)	18-10 et suiv.	Pallite	19-15
		Palmerite	19-17
		Perowskite	17-44
		Phosphine	19-3
L		Phosphore	19-2,22
		Phosphore assimilable	19-5
Latéritoïde phosphaté	19-17	Phosphore organique	19-19
Lécithine	19-10	Phosphore total	19-18
Leucophosphite	19-15	Phosphore (dosage du)	19-5
		Phosphore (libération du)	19-28

Phosphoreux (acide, anhydride)	19-3		R	
Phosphorique (acide, anhydride)	19-3	Rhexistasie		18-22
ion	19-5	Rutile		17-43
Phosphore dans les eaux	19-10			
Phosphore dans les produits biologiques	19-10			
Phosphates			S	
Phosphates d'ammonium	19-23			
Phosphate ammoniacomangésien	19-3	Schorlomite		17-44
Phosphates de calcium	19-10, 12, 12-13-14	Scorie de déphospharation		19-22
Phosphates à cations multiples	19-15	Silhydrite		17-4
Phosphates d'aluminium	19-12	Silcrète		17-36
Phosphates de fer	19-12	Silanol		17-22
Phosphates (adsorption des)	19-23-24	Silicates primaires		17-3
Phosphates (et CEC)	19-28, 29	Silicates secondaires		17-3
Phosphates et matière organique	19-26	Silice		17-4 et suiv.
Phosphates (précipitation des)	19-25	Silice biogénique		17-33
Phosphates (solubilité des)	19-11, 13	Silice dans les eaux douces		17-29
Phospho-amino lipides	19-19	Silice dans l'eau de mer		17-28
Phospho-lipides	19-19	Silice dans les sols		17-39
Phospho-glucides	19-19	Silice (estimation de)		17-14
Phosphorite	19-18	Silice opaline		17-4
Phytine	19-18	Silice (solubilité de la)		17-6, 7, 8
Phytolites	17-4, 33	Silice (réaction de la)		17-15
Plant opal	17-33	Silice avec l'aluminium		17-16
Podzolisation	18-15	Silice avec le magnésium		17-17
Porcellanite	17-12	Silice avec le fer		17-20, 24
Pseudo-boehmite	17-23	Silice (réaction avec les produits solides)		17-23
Pyrophosphate de sodium	19-1	Silice (réaction avec le sol)		17-24
Pyrophosphorique (acide)	19-3, 22	Silice (formes d'accumulation de la silice)		17-31
		Silicique (acide monomère)		17-4
		Silicique (obtention de l'acide)		17-11
Quartz	17-4, 35			
Quartz (solubilité)	17-9			

IV.I.4

Silicique (polymérisation de l'acide)	17-11		V	
Siloxane	17-12			
Sphène	17-44	Variscite		19-13
Sphingomyéline	19-10	Vivianite		19-13
"Standard Phosphorus Requirement"	19-34			
Stishovite	17-4		W	
Strengite	19-16			
Substitution isomorphe	19-24			
Superphosphate	19-21	Wavellite		19-13, 16
T				
			Z	
Taranakites	19-13	Zircon		17-47
Titane	17-43	Zirconium		17-47
Titano-maghemite	17-43			
Titano-magnétite	17-42			
Toxicité aluminique	19-16, 18-28			
Tridymite	17-4, 12, 35			
Turquoise	19-6			

QUATRIEME PARTIE

VOLUME 2

BIBLIOGRAPHIE

- ABRUÑA (F.), VICENTE-CHANDLER (J.), 1967 - Sugar cane yields as related to the acidity of a humid tropic ultisol.
Agron. J. 59, pp. 330-332.
- ADAMS (J.A.), CAMPBELL (A.S.), 1973 - Relationship of inorganic phosphate fractions to mineralogical changes in calcined Christmas Island rock phosphate.
J. Soil Sci. 24, 2, pp. 215-223.
- ALEXANDER (G.B.), HESTON (W.M.), ILER (H.K.), 1954 - The solubility of amorphous silica in water.
Journ. Phys. Chem. 58, pp. 453-455.
- ALTSCHULER (Z.S.), 1973 - The weathering of phosphate deposits. Geochemical and environmental aspects.
In "Environmental Phosphorus Handbook" Wiley and Sons, New York, pp. 33-96.
- AMANO (Y.), 1981 - Phosphorus status of some andosols in Japan.
T.A.R.C. (Japan), 15, 1, pp. 14-21.
- ANDREW (C.S.), JOHNSON (A.D.), SANDLAND (R.L.), 1973 - Effect of aluminium on the growth and chemical composition of some tropical pasture legumes.
Austr. J. Agric. Res. 24, pp. 325-335.
- ANDREW (C.S.), VAN DEN BERG (P.J.), 1973 - The influence of aluminium on phosphate sorption by whole plants and excised roots of some pasture legumes.
Austr. J. Agric. Res. 24, pp. 341-351.
- ARKHANGELSKY (A.D.), 1937 - Les types de bauxite de l'URSS et leur origine. Symposium sur la genèse des minerais de fer, manganèse et aluminium.
Moscou - Leningrad.
- ASLYNG (H.C.), 1954 - The lime and phosphate potentials of soils : the solubility and availability of phosphates.
Royal Veterinary and Agric. College Copenhagen, Danmark Yearbook.

- AWAD (A.S.), EDWARDS (D.C.), MILHAM (P.J.), 1976 - Effect of pH and phosphate on soluble soil aluminium and on growth and composition of kikuyu grass.
Plant and soil 4,5, pp. 531-542.
- AYRES (A.S.), 1966 - Calcium silicate slag as a growth stimulant for sugar cane on low silicon soils.
Soil Sci. 101, 3, pp. 216-227.
- BABRE (D.), GRIERE (L.), CALBA (H.), FALLAVIER (P.), ROCHE (P.), 1980 - Comparaison des résultats de détermination de carence en phosphore par des tests biologiques et par une méthode chimique (extraction par une résine) dans les sols tropicaux.
C.R. Acad. Agric. Fr. 5, pp. 459-466.
- BADAUT (D.), RISACHER (F.), PAQUET (H.), EBERHART (J.P.), WEBER (F.), 1979 - Néof ormation de minéraux argileux à partir de frustules de diatomées : le cas des lacs de l'altiplano bolivien.
C.R. Acad. Sci. (Paris), 289, D, pp. 1191-1195.
- BAKER (G.), 1959 - Fossil opal phytoliths and phytolith nomenclature.
Aust. J. Sci. 21, pp. 305-306.
- BAKER (G.), 1960 - Phytoliths in some Australian dusts.
Proc. Roy. Soc. Victoria, 72, pp. 21-40.
- BAKER (G.), LEEPER (G.W.), 1958 - Phytoliths in Australian soils.
Austr. J. Sci. 21, pp. 84.
- BANNISTER (F.A.), HUTCHINSON (G.E.), 1948 - Identity of minervite and palmerite with taranakite.
Mineral. Mag. 28, pp. 31-35.
- BARDOSSY (G.), 1962 - The geochemistry of Hungarian bauxites.
Part III and IV, Acta Geol. Acad. Sci. Hung. VI, pp. 1-53.
- BASCOMB (C.L.), 1968 - Distribution of pyrophosphate extractable iron and organic carbon in soils of various groups.
J. Soil Sci. 19, pp. 251-268.
- BASTISSE (E.M.), 1964 - Rôle vecteur de divers anions minéraux ou organiques dans les phénomènes géochimiques et physiologiques.
Ann. Agron. 15, pp. 231-242.
- BAUER (M.), 1898 - Beitrage zur geologie der Seychellen in besondere zur kenntnis des Laterits. Neues Jahrb. f. Miner. 2, pp. 163-219.

IV.B2.3

- BECKWITH (R.S.), 1965 - Sorbed phosphate at standard supernatant concentrations as an estimate of phosphate need for soils.
Austr. J. Exp. Agric. and animal husbandry 5, pp. 52-58.
- BECKWITH (R.S.), REEVE (R.), 1963 - Studies of soluble silica in soils.
I. The sorption of silica acid by soil and minerals.
Austr. J. Soil Res. 1, pp. 157-168.
- BELINGA (S.E.), 1972 - L'altération des roches basaltiques et le processus de bauxitisation dans l'Adamaoua (Cameroun).
Thèse Fac. Sci. Paris, Miméo. 571 p.
- BERTHIER (P.), 1821 - Analyse de l'alumine hydratée des Baux, département des Bouches du Rhône.
Ann. Mines, 6, pp. 531-534.
- BIGOTTE (G.), BONIFAS (M.), 1968 - Faits nouveaux sur la géologie de la région de Bakouma (Préfecture de M'bomou, République Centrafricaine).
Chronique des Mines et Rech. Min. Paris, 370, pp. 43-46.
- BIRCH (H.F.), 1953 - Phosphate response, base saturation and silica in acid soils.
J. Agric. Sci. 43, 2, pp. 229-235.
- BLANCHET (R.), 1959 - Nutrition minerale des plantes : activités ioniques et énergies d'adsorption.
Ann. Agron. Hors série.
- BONTE (A.), 1965 - Sur la formation en deux temps des bauxites à mur calcaire.
C.R. Acad. Sci.(Paris), 260, 19, pp. 5076-5078.
- BORNEMISZA (E.), 1965 - Conceptos modernos de acidez del suelo.
Turrialba. 25, 1, pp. 20-24.
- BOUYER (S.), 1971 - Etudes sur la fertilisation phosphatée des sols en Afrique Tropicale et à Madagascar.
Phosphore Agric. 57, pp. 1-12.
- BOYER (J.), 1976 - L'aluminium échangeable ; incidences agronomiques, évaluation et correction de sa toxicité dans les sols tropicaux.
Cah. ORSTOM, Sér. Pédol. XIV, 4, pp. 259-269.

- BREMNER (J.M.), 1951 - A review on recent work on soil organic matter
Part I. J. Soil Sci. 2, pp. 67-82.
- BRIDGE (J.P.), 1973 - Guano minerals from Murra el elevyn cave, Western Australia.
Min. Mag. 39, pp. 467-469.
- BRIGAUD (F.), 1960 - Connaissance du Sénégal.
Géologie, Centre IFAN, Sénégal (Etudes sénégalaises 9), 93 p.
- CAILLERE (S.), HENIN (S.), 1962 - Vue d'ensemble sur le problème des minéraux phylliteux à basse température.
Genèse et synthèse des argiles, Paris, pp. 31-43.
- CAILLERE (S.), POBEGUIN (Th.), 1965 - Contributions générales sur la composition minéralogique des bauxites du Midi de la France.
Mém. Mus. Hist. Nat. Sér. C, XII, 4, pp. 125-212.
- CAPDECOMME (L.), 1952 - Sur les phosphates alumineux de la région de Thiès (Sénégal).
C.R. Acad. Sci. (Paris), 235, pp. 187-189.
- CAPDECOMME (L.), 1953 - Etude minéralogique des gites phosphatés de la région de Thiès (Sénégal).
XIX^e Cong. Internat. Géol. Alger, 1952, XI, II, pp. 103-118.
- CAPDECOMME (L.), ORLIAC (M.), 1968 - Sur les caractères chimiques et thermiques des phosphates alumineux de la région de Thiès (Sénégal).
Coll. Intern. Phosph. miné. solides, Vol. 2. Phosphates naturels ; phosphates dans l'agriculture, Toulouse 1967, pp. 45-55.
- CERVANTES (O.L.), LEON (A.), MARIN (G.), 1970 - Relaciones entre pH, aluminio y materia organica en algunos suelos de Colombia.
Rev. Inst. Colomb. Agropecuario 5, pp. 43-64.
- CHAMINADE (R.), 1944 - Les formes du phosphore dans les sols.
Ann. Agron. 1, pp. 1-53.
- CHAMINADE (R.), 1960 - Expérimentation en vases de végétation.
Ann. Agron. 11, 2, pp. 121-133.
- CHAMINADE (R.), SEGALEN (P.), VISTELLE (R.), 1947 - Influence de l'humus sur l'évolution de l'acide phosphorique dans un sol latérique.
Ann. Agron. 4, pp. 530-535.
- CHANG (S.C.), JACKSON (M.L.), 1957 - Fractionation of soil phosphorus.
Soil Sci. 84, pp. 133-134.

- CHANG (S.C.), CHU (W.K.), 1961 - The fate of soluble phosphate applied to soils.
J. Soil Sci. 12, 2, pp. 286-293.
- CHATTERJEE (B.), DATTA (S.), 1951 - Phosphate fixation by clay minerals montmorillonite and kaolinite.
J. Soil Sci. 2, pp. 224-233.
- CHENERY (E.M.), 1964 - Some indicators for tea soils.
Tea, 5, 3, pp. 9-17.
- CLAISSE (G.), 1972 - Etude de la solubilisation du quartz en voie d'altération.
Cah. ORSTOM, sér. Pédol. X, 2, pp. 97-122.
- CLOOS (P.), LEONARD (A.J.), MOREAU (J.P.), HERBILLON (A.), FRIPIAT (J.J.), 1969 - Structural organization of amorphous silico-aluminas.
Clays clay min. 17, pp. 279-287.
- COELHO (F.S.), VERLANGIA (F.), - Fertilidade do solo.
Edit. Campineiro de ensino agricola. Campinas S.P. (Brésil), 384 p.
- COLEMAN (N.T.), THOMAS (G.W.), 1967 - The basic chemistry of soil acidity.
Agron. monog. 12, pp. 1-41.
- COLEMAN (N.T.), THORP (J.T.), JACKSON (W.A.), 1960 - Phosphate sorption reactions that involve exchangeable aluminium.
Soil Sci. 90, pp.
- COOKE, (G.W.), 1951 - Fixation of phosphate during acid extraction.
J. Soil Sci. 2, pp. 254-262.
- CORRENS (C.W.), 1941 - Uber die Löslichkeit von Kieselsäure in schwach sauren and alkalischen Lösungen.
Chemie der Erde. 13, pp. 96-106.
- COULTER (B.S.), 1969 - The chemistry of hydrogen and aluminium ions in soils, clay minerals and resins.
Soil and Fert~~il~~. 32, 3, pp. 215-223.
- DABIN (B.), 1963 - Appréciation des besoins en phosphore dans les sols tropicaux. Les formes du phosphore dans les sols de Côte d'Ivoire.
Cah. ORSTOM sér. Pédol. 1, 3, pp. 27-42.

IV.B2.6

- DABIN (B.), 1967 - Sur une méthode d'analyse du phosphore dans les sols tropicaux.
Colloque Fertilité des sols tropicaux, Tananarive. Publ. IRAT, pp. 99-115.
- DABIN (B.), 1970 - Méthode d'étude de la fixation du phosphore sur les sols tropicaux.
Coton et Fibres Tropicales, XXV, 3, pp. 1-44.
- DABIN (B.), 1974 - Evolution des phosphates en sols acides des régions tropicales.
Sci. Sol AFES, 2, pp. 87-104.
- DEJOU (J.), GUYOT (J.), PEDRO (G.), CHAUMONT (C.), ANTOINE (H.), 1970 - Etude sur le problème de l'origine de la gibbsite dans les arènes granitiques des pays tempérés.
Science du Sol, 2, pp. 15-25.
- DE KEYSER (L.), 1964 - Contribution à l'étude du système silice-alumine.
Bull. Soc. Fr. Céramique, 62, pp. 19-34.
- DEMOLON (A.), BASTISSE (E.M.), 1938 - Sur quelques complexes colloïdaux du fer et de l'aluminium et leur rôle dans les sols.
Ann. Agron., pp. 1-18.
- DEMOLON (A.), BASTISSE (E.M.), 1944 - Rôle vecteur de la silice dans les phénomènes géochimiques et physiologiques. Applications au traitement de la chlorose ferrique.
Ann. Agron., pp. 265-296.
- DEMOLON (A.), LEROUX (D.), 1933 - Guide pour l'étude expérimentale du sol.
Gauthier-Villars, Paris, 214 p.
- DEWOLF (Y.), 1975 - Silcrètes australiens et silicifications sahariennes.
Bull. Assoc. Géog. Franc., 424-5, pp. 141-147.
- DIENERT (M.F.), 1912 - Dissolution de la silice dans les eaux souterraines.
C.R. Acad. Sci. (Paris), 155, p. 797.
- DIENERT (F.), VAN DEN BULKE (F.), 1923-4 - Sur le dosage de la silice dans les eaux.
C.R. Acad. Sci. (Paris), 176, pp. 1478-1480 ; 178, pp. 564-566.

- DIXON (J.B.), WEED (S.B.), et al (Edit.), 1977 - Minerals in soil environments.
Soil Sci. Soc. Amer. Madison Wisc., 948 p.
- DUCHAUFOR (Ph.), MATHIEU-SICAUD (A.), MILLOT (G.), 1951 - Nature et origine de la silice dans les horizons cendreaux des podzols.
Ann. Agron. 2, pp. 818-824.
- DUCHAUFOR (Ph.), SOUCHIER (B.), 1980 - pH et besoin en chaux.
C.R. Acad. Agric. Tr., pp. 391-399.
- ELGAWHARY (S.M.), LINDSAY (W.L.), 1972 - Solubility of silica in soils.
Soil Sci. Soc. Am. Proc., 36, pp. 439-442.
- ENSMINGER (L.E.), 1949 - The relationship between water lost and PO_4 adsorbed on phosphating clay minerals and soil colloids.
Soil Sci. Soc. Am. Proc., 13, pp. 170-174.
- ERHART (H.), 1943 - Sur la nature et l'origine des sols du delta central nigérien.
C.R. Acad. Sci. (Paris) 217, pp. 379-381.
- ERHART (H.), 1956 - La genèse des sols en tant que phénomène géologique.
Masson, Paris, 90 p., 2ème Edit. 1967, 177 p.
- ERHART (H.), 1963 - Sur le cycle de la silice hydratée dans la biosphère.
C.R. Acad. Sci. (Paris), 256, pp. 3731-3734.
- ERHART (H.), 1973 - Itinéraires géochimiques et cycle géologique du silicium.
Doin, Paris, 217 p.
- FEITKNECHT (W.), SCHINDLER (P.), 1963 - Solubility constants of metal oxides, metal hydroxides and metal oxide de salts.
Butterworths Scientific Press London.
- FERGUSON (J.A.), 1954 - Transformation of clay minerals in black earths and red loams of basaltic origin.
Austr. J. Agric. Res., 5, pp. 98-108.
- FISHER (N.H.), 1958 - Notes on laterisation and mineral deposits.
Austr. Inst. Min. Met. Stilwell vol, pp.133-141.

- FLACH (K.W.), NETTLETON (W.D.), GILE (L.H.), CADY (J.C.), 1969 -
Pedocementation : induration by silica, carbonates and ses-
quioxides in the quaternary.
Soil Sci., 107, pp. 442-453.
- FLICOTEAUX (R.), NAHON (D.), PAQUET (H.), 1977 - Genèse des phosphates
alumineux à partir des sédiments argilo-phosphatés du ter-
tiaire de Lam-Lam (Sénégal). Suites minéralogiques. Perma-
nences et changements de structures.
Sci. Géol., Bull. 30, 3, pp. 153-174.
- FOSTER (M.D.), 1953 - Geochemical studies of clay minerals. III The
determination of free silica and free alumina in montmoril-
lonites.
Geochim. Cosmoch. Acta, 3, pp. 143-154.
- FOURNIER (R.O.), ROWE (J.J.), 1977 - The solubility of amorphous sili-
ca in water at high temperatures and high pressures.
Am. Miner., 62, pp. 1052- 1056.
- FOX (R.L.), SILVA (J.A.), JOUNGE (D.R.), PLUCKNETT (D.L.), SHERMAN (G.D.),
1967 - Soil and plant silicon and silicate response by sugar
cane.
Soil Sci. Soc. Am. Proc., 31, pp. 775-779.
- FOX (R.L.), KAMPRATH (E.J.), 1970 - Phosphate sorption isotherms for
evaluating P requirements of soils.
Soil Sci. Soc. Am. Proc., 34, pp. 902-907.
- FOX (R.L.), SEARLE (P.G.E.), 1978 - Phosphate adsorption by soils of
the tropics. Ch. 7 in "Diversity of soils in the tropics".
Drosdoff Ed. Madison Wisc. USA.
- FRANKEL (J.J.), 1962 - Silcrete near Albertina Cape Province.
S. Afr. J. Sci., 49, pp. 173-182.
- FRENGUELLI (J.), 1930 - Particulas de silice organizada en el loess
y en limos pampeanos.
Ann. Soc. Cien. Santa Fe, 2, pp. 65-109.
- FRITZ (B.), TARDY (Y.), 1973 - Etude thermodynamique du système gibbsi-
te, quartz, kaolinite, gaz carbonique. Application à la ge-
nèse des podzols et des bauxites.
Sci. Geol. Bull., 26, 4, pp. 339-367.

- FRITZ (B.), TARDY (Y.), 1976 - Séquence des minéraux secondaires dans l'altération des granites et roches basiques : modèles thermodynamiques.
Bull. Soc. Géol. France, 7, t. XVIII, pp. 7-12.
- GACHON (L.), 1969 - Les méthodes d'appréciation de la fertilité phosphorique des sols. Sci. Sol AFES, 4, pp. 17-31.
- GALLEZ (A.), HERBILLON (A.), JUO (A.S.R.), 1977,a - Characteristics of silica sorption and solubility as parameters to evaluate the surface properties of tropical soils. 1. The index of silica reactivity.
Soil Sci. Soc. Am. J. 41, pp. 1146-1150.
- GALLEZ (A.), HERBILLON (A.), JUO (A.S.R.), 1977,b - Characteristics of silica sorption and solubility as parameters to evaluate the surface properties of tropical soils. 2. The index of silica saturation.
Soil Sci. Soc. Am. J. 41, pp. 1151-1154.
- GARDNER (L.R.), 1970 - A chemical model for the origin of gibbsite from kaolinite.
Am. Mines, 55, PP. 1380-1389.
- GARRELS (R.M.), CHRIST (C.L.), 1967 - Equilibres des minéraux et de leurs solutions aqueuses.
Gauthier-Villars, Paris, 335 p.
- GASTUCHE (M.C.), UYTERHOEVEN (J.), 1961 - Relation entre les propriétés de surface de la silice et son évolution dans les milieux naturels.
Silic. Indust. XXVI, 7-8, pp. 341-351.
- GASTUCHE (M.C.), FRIPIAT (J.J.), DE KIMPE (C.), 1962 - La genèse des minéraux argileux de la famille du kaolin. Genèse et synthèse des argiles. Aspect colloïdal, pp. 58-60.
- GASTUCHE (M.C.), HERBILLON (A.J.), 1962 - Etude des gels d'alumine ; cristallisation en milieu désionisé.
Bull. Soc. Chim. France, 7, pp. 1404-1412.
- GASTUCHE (M.C.), FRIPIAT (J.J.), SOKOLSKI (S.), 1963 - Fixation du phosphore sur les hydroxydes de fer et aluminium amorphes et cristallisés.
Pédologie, XIII, pp. 155-180.
- GERVY (R.), 1970 - Les phosphates et l'agriculture.
DUNOD, Paris, 298 p.

- GIFFORD (R.D.), FRUGOLI (D.M.) 1964 - Silica source in soil solution. Science, Washington, 145, 3680, pp. 386-388.
- GILLMAN (G.P.), FOX (R.L.), 1980 - Increases in cation exchange capacity of variable charge soils following superphosphate applications. Soil Sci. Soc. Am. J., 44, pp. 934-938.
- GOUDIE (A.), 1973 - Duricrusts in tropical and subtropical landscapes. Clarendon Press, Oxford, 174 p.
- GREENLAND (D.J. Ed.), 1981 - Characterization of soils in relation to their classification and management for crop production. Examples from some areas of the humid tropics.
- GREENLAND (D.J.), HAYES (M.H.B.), 1978 - The chemistry of soil constituents. J. Wiley Inters. Pub., 469 p.
- GRUNER (J.W.), 1940 - Abundance and significance of cristobalite in bentonite and fuller's earth. Econ. Geol., 35, 7, pp. 867-875.
- GUDE (A.J.), SHEPPARD (R.A.), 1972 - Silhydrite $3\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, a new mineral from Trinity county California. Am. Miner., 57, pp. 1053-1065.
- GURNEY (E.L.), TAYLOR (A.W.), 1965 - Precipitation of phosphate by iron oxide and aluminium hydroxide from solution containing calcium and potassium. Proc. Soil Sci. Soc. Am., 29, pp. 18-22.
- HANDRECK (K.A.), JONES (L.H.P.), 1968 - Studies of silica in the oat plant. 4. Silica of plant parts in relation to stage of growth supply of silica and transpiration. Pl. Soil, 29, pp. 449-459.
- HARDJOSOESTRO (R.), 1956 - Preliminary note on cristobalite in clay fractions of volcanic ashes. J. Soil Sci., 7, 1, pp. 185-188.
- HARRASOWITZ (H.), 1926 - Laterit. Forts. Geol. Paleo., Berlin, t. 4, pp. 253-565.

- HARRISON (J.B.), 1933 (réimprimé 1954) - The katamorphism of igneous rocks under humid tropical conditions.
Imp. Bur. Soil Sci. Harpenden, G.B.
- HASEMAN (J.F.), BROWN (E.H.), WHITT (C.D.), 1950 - Some reactions of phosphate with clays and hydrous oxides of iron and aluminium.
Soil Sci., pp. 257-271.
- HASEMAN (J.F.), LEHR (J.R.), SMITH (J.P.), 1950 - Mineralogical character of some iron and aluminium phosphates containing potassium and ammonium.
Soil Sci. Soc. Am. Proc., 15, pp. 76-84.
- HASHIMOTO (I.), LEHR (J.R.), 1973 - Mobility of polyphosphates in soils.
Soil Sci. Soc. Am. Proc., 37, pp. 36-41.
- HENMI (T.), PARFITT (R.L.), 1980 - Laminar opaline silica from some volcanic ash soils in New Zealand.
Clays and clay minerals, 28, 1, pp. 57-60.
- HUANG (W.H.), KELLER (W.D.), 1970 - Dissolution of rock forming minerals in organic acids : stimulated first stage weathering of fresh mineral surfaces.
Am. Min., 55, pp. 2076-2094.
- HUTTON (J.T.), TWIDALE (C.R.), MILNES (A.R.), ROSSER (H.), 1972 - Composition and genesis of silcretes and silcrete skins from the Beda Valley Southern Arcoona Plateau, South Australia.
J. Geol. Soc. Austr., 19, pp. 31-39.
- ILER (R.K.), 1955 - Colloid chemistry of silica and silicates.
Cornell Univ. Press. *XII 324p*
- JACKSON (M.L.), LEVELT (T.W.M.), SYERS (J.K.), REX (R.W.), CLAYTON R.N.), SHERMANN (G.D.), UEHARA (G.), 1971 - Geomorphological relationships of tropospherically derived quartz in the soils of the Hawaiian Islands.
Soil Sci. Soc. Am. Proc., 35, pp. 515-525.
- JESSUP (R.W.), 1961 - A tertiary quaternary pedological chronology.
J. Soil Sci., 11, 2, pp. 199-211.
- JOLLES (H.), NEURATH (F.), 1898 - Eine colorimetrische methode zur Bestimmung der Kieselsäure in Wasser.
Zeit. angew. Chemie, 11, pp. 315-316.

- JONES (L.P.H.), HANDRECK (K.A.), 1963 - Effects of iron and aluminium oxides on silica in solution in soils.
Nature (London), 198, pp. 852-853.
- JONES (L.P.H.), HANDRECK (K.A.), 1967 - Silica in soils, plants and animals.
Adv. in Agron., 19, pp. 107-149.
- JORGENSEN (E.G.), 1953 - Silicate assimilation by diatoms.
Physiol. Plantarum, 6, pp. 301-315.
- JUILLET (A.), 1980 - Structure de la silice biogénique, nouvelles données apportées par l'analyse isotopique de l'oxygène.
C.R. Acad. Sci. (Paris), 290, pp. 1237-1240.
- JUO (A.S.R.), FOX (R.L.), 1977 - Phosphate sorption capacity of some benchmark soils in West Africa.
Soil Sci., 124, pp. 370-376.
- JUSTE (C.), 1964 - Influence du chaulage sur la phytotoxicité de l'aluminium mobile d'un sol de défriche riche en colloïdes minéraux.
Ann. Agron., 15, 1, pp. 5-22.
- KAMPRATH (E.J.), 1967 - Soil acidity and response to liming.
Res. Bull. 4, Internat. Soil testing series.
N.C. State Univ. Agric. Exp. Sta. Raleigh (N.C.), USA.
- KAMPRATH (E.J.), 1970 - Exchangeable aluminium as a criterion for liming leached mineral soils.
Soil Sci. Soc. Am. Proc., 34, pp. 252-254.
- KAMPRATH (E.J.), 1972 - Soil acidity and liming in "Soils of the humid tropics".
Nat. Acad. Sci. (Washington) Edt., pp. 136-149.
- KARIM (A.), 1953 - The pedological significance of titanium.
J. Soil Sci., 4, 1, pp. 56-58.
- KATSURA (T.), AKIMOTO (S.I.), KUCHIRO (I.), WALKER (J.L.), SHERMAN (G.D.), 1962 - Titanomagnetite, titanomaghemite in a hawaiian soil.
J. Sedim. Petrol., 32, pp. 299-308.

- KHASAWANEH (F.E.), DOLL (E.C.), 1978 - The use of phosphate rock for direct application to soils.
Adv. Agron., 30, pp. 159-206.
- KHASAWANEH (F.E.), SAMPLE (E.C.), KAMPRATH (E.J.), 1979 - The role of phosphorus in agriculture.
Soil Sci. Soc. Am. Madison.
- KING (E.J.), STACEY (B.D.), HOLT (P.F.), 1955 - The colorimetric determination of silica in the microanalysis of biological materials and in dusts.
Anal., 80, pp. 441-453.
- KITTRICK (J.A.), 1966 - The free energy of formation of gibbsite and $Al(OH)_4^-$ from solubility measurements.
Soil Sci. Soc. Am. Proc., 30, pp. 595-598.
- KITTRICK (J.A.), 1980 - Gibbsite and kaolinite solubilities by immiscible displacement of equilibrium solutions.
Soil Sci. Soc. Am. J., 44, pp. 139-142.
- KITTRICK (J.A.), JACKSON (M.L.), 1955,a - Application of solubility products to the variscite-kaolinite system.
Soil Sci. Soc. Am. Proc., 19, pp. 455-457.
- KITTRICK (J.A.), JACKSON (M.L.), 1955,b - Common ion effect on phosphate solubility.
Soil Sci., 79, 6, pp. 415-421.
- KITTRICK (J.A.), JACKSON (M.L.), 1956 - Electron microscope observations of the reaction of phosphate with minerals, leading to a unified theory of phosphate fixation in soils.
J. Soil Sci., 7, pp. 81-88.
- KOPECKIN (V.A.), MIKHAILOV (A.S.), 1970 - Solubilité et formes de silice en solutions diluées dans les conditions normales.
Geochem. Geokhym., 194, 4, pp. 917-920.
- KRAUSKOPF (K.B.), 1956 - Dissolution and precipitation of silica at low temperatures.
Geochim. Cosmoch. Acta, 10, pp. 1-26.
- KRAUSKOPF (K.B.), 1959 - The geochemistry of silica in sedimentary environments.
Soc. Econ. Paleont. Miner. Spec. Bull. 7, Silica in sediments, pp. 4-19.

- KUDEYAROVA (A.Yu.), 1981 - Aluminium phosphates as products of transformation of fertilizer phosphorus in an acid soil.
Geoderma, 26, pp. 195-201.
- LACROIX (A.), 1913 - Les latérites de Guinée et les produits d'altération qui leur sont associées.
Niles Arch. Mus. Hist. Nat., 5, pp. 255-358.
- LACROIX (A.), 1926 - La minéralogie de Madagascar.
Challamel, Paris, 3 vol.
- LANGFORD-SMITH (T.), 1978 - Silcrete in Australia.
Dept. Geogr. Univ. New England, 304 p.
- LAPPARENT (J. de), 1930 - Les bauxites de la France méridionale.
Mém. Carte Géol. France, Imp. Nat., 187 p.
- LARSEN (S.), 1967 - Soil phosphorus.
Adv. in Agron., 19, pp. 151-210.
- LAURENT (E.), SCHEERE (J.), 1971 - Les silicates, évolution de la silice.
Bull. Soc. Belge Géol. Paléo. Hydrol., 80, 3-4, pp. 145-158.
- LEHR (J.R.), Mc CLELLAN (G-H.), SMITH (J.P.), SMITH (A.W.), 1967 - Characterization of apatites in commercial phosphate rocks.
IN : Colloque international sur les phosphates minéraux solides, 2, pp. 29-44.
- LENEUF (N.), 1959 - L'altération des granites calco-alcalins et les grano-diorites en Côte d'Ivoire forestière et les sols qui en sont dérivés.
Thèse Sci. Paris, Publ. ORSTOM, 210 p.
- LENEUF (N.), 1973 - Observations stéréoscopiques sur les figures de corrosion du quartz dans certaines formations superficielles
Cah. ORSTOM, sér. Pédol., XI, 1, pp. 43-56.
- LENHEER (V.), MERRILL (H.B.), 1917 - The solubility of silica.
J. Am. Chem. Soc., 39, pp. 2630-2638.
- LEVESQUE (M.), SCHNITZER (M.), 1967 - Organo-métallique interactions in soils. 6. Préparation and properties of fulvic acid and metal phosphates.
Soil Sci., 103, 3, pp. 183-190.

- LINARES (J.), HUERTAS (F.), 1971 - Kaolinite ; synthesis at room temperature.
Science, 171, pp. 896-897.
- LINDSAY (W.L.), STEPHENSON (H.F.), 1959 - Nature of the reactions of monocalcium phosphate mono-hydrate in soils.
Soil Sci. Soc. Am. Proc., 23, pp. 18-22.
- LINDSAY (W.L.), PEECH (M.), CLARK (J.S.), 1959 - Solubility criteria for the existence of variscite in soils.
Soil Sci. Soc. Am. Proc., 23, pp. 357-360.
- LOUGHNAN (F.C.), BAYLISS (P.), 1961 - The mineralogy of the bauxite deposits near Weipa, Queensland.
Amer. Min., 46, pp. 209-217.
- LOW (P.F.), BLACK (C.A.), 1948 - Phosphate induced decomposition of kaolinite.
Soil Sci. Soc. Am. Proc., 12, pp. 180-184.
- LOW (P.F.), BLACK (C.A.), 1950 - Reactions of phosphate with kaolinite.
Soil Sci., pp. 273-290.
- LUTWICK (L.E.), JOHNSON (A.), 1969 - Cumulic soils of the rough fescue ^{prairie} poplar transition region.
Can. J. Soil Sci., 49, pp. 199-203.
- Mc CLELLAN (G.H.), LEHR (J.R.), 1969 - Crystal chemical investigation of natural apatites.
Am. Min., 54, pp. 1374-1391.
- Mc CONNELL (D.), 1942 - X ray data on several phosphate minerals.
Am. J. Sci., 140, pp. 645-657.
- Mc KEAGUE (J.A.), CLINE (M.G.), 1963,a - Silica in soil solutions. The adsorption of monosilicic acid by soil and other substances.
Can. J. Soil Sci., 43, pp. 83-96.
- Mc KEAGUE (J.A.), CLINE (M.G.), 1963,b - Silica in soils.
Adv. in Agron., 15, pp. 339-396.
- Mc LEAN (E.O.), 1976 - Chemistry of soil aluminium.
Comm. Soil Sci. Pl. Anal., 7, (7), pp. 619-636.

- MANGIN (Ph.), 1963 - Etude des phénomènes actuels d'érosion, de transfert et de sédimentation conduisant à des dépôts alternants.
C.R. Soc. Geol. Fr., 5, pp. 153-154.
- MANGIN (J.P.), LECOLLE (J.), MATHIEU (P.), MONNET (C.), PINTA (M.), SIRCOULON (J.), 1966 - Géochimie des eaux naturelles ; le transfert en solution par un fleuve de Côte d'Ivoire.
C.R. Acad. Sci. (Paris), 262, pp. 2204-2206.
- MANLY (R.L.), 1952 - The differential thermal analysis of certain phosphates.
Am. Miner., 35, pp. 108-115.
- MARION (G.M.), HENDRICKS (D.M.), DUTT (G.R.), FULLER (W.H.), 1976 - Aluminium and silica solubility in soils.
Soil Sci., 121, 2, pp. 76-85.
- MARSHALL (W.I.), 1980 - Amorphous silica solubilities I Behavior in aqueous sodium nitrate solutions 25-300°C, 0-6 molal.
Geochim. Cosmoch. Acta, 44, pp. 907-913.
- MARSHALL (W.I.), WARAKOMSKI (J.), 1981 - II The effect of aqueous salt solutions at 25°C.
Geochim. Cosmoch. Acta, 44, pp. 915-924.
- MATIGNON (M.C.), MARCHAL (M.), 1920 - Action prolongée de l'acide carbonique sur les silicates.
C.R. Acad. Sci. (Paris), 170, pp. 1184-1186.
- MILLER (R.J.), 1965 - Mechanism for hydrogen to aluminium transformations in clays.
Soil Sci. Soc. Am. Proc., 29, 1, pp. 36-39.
- MILLER (R.W.), 1967 - Soluble silica in soils.
Soil Sci. Soc. Am. Proc., 31, pp. 46-50.
- MILLOT (G.), 1960 - Silice, silex, silicifications et croissance des cristaux.
Bull. Serv. Carte Géol. Als.-Lor., 13, 4, pp. 129-146.
- MILLOT (G.), 1964 - Géologie des Argiles.
Masson, Paris, 499 p.
- MILLOT (G.), BONIFAS (M.), 1955 - Transformations isovolumétriques dans les phénomènes de latéritisation et bauxitisation.
Bull. Serv. Carte Géol. Als.-Lor., 8, pp. 13-20.

- MITCHELL (B.D.), 1975 - Oxides and hydrous oxides of silicon.
In "Giesecking Soil Components", vol. 2, Springer-Verlag,
Berlin, pp. 395-432.
- MOHR (W.), 1960 - A influencia de acidez sobre a fertilidade dos solos.
1er Cong. Nacion. Conserv. dos solos, Campinas, S.P. (Brésil).
- MOHR (E.C.F.), VAN BAREN (F.A.), VAN SCHUYLENBORGH (J.), 1972 - Tropical
soils. A comprehensive study of their genesis.
Mouton-Ichtiar Barn. Van Hoeve ; La Haye, Paris, Djakarta,
481 p.
- MONTEL (G.), 1972 - De la recherche fondamentale à ses applications.
Chimie, Paris, 184, pp. 3-10.
- MORRE (E.S.), MAYNARD (J.E.), 1929 - Solution transportation and pre-
cipitation of iron and silica.
Econ. Geol., 24, pp. 272-303.
- MOREY (G.W.), FOURNIER (R.O.), ROWE (J.J.), 1964 - The solubility of
amorphous silica at 25°C.
J. Geophys. Res., 69, pp. 1995-2002.
- MOUNTAIN (E.D.), 1952 - The origin of silcrete.
South Afr. J. Sci., 48, pp. 201-204.
- MULJADI (D.), POSNER (A.M.), QUIRK (J.P.), 1966 - The mechanism of
phosphate adsorption by kaolinite, gibbsite and pseudo-
boehmite.
I. The isotherms and effect of pH on adsorption
J. Soil Sci., 17, 2, pp. 212-229.
II. The location of the adsorption sites.
J. Soil Sci., 17, 2, pp. 230-237.
III. The effect of temperature on adsorption.
J. Soil Sci., 17, 2, pp. 238-247.
- MYSCHLAYEVA (L.V.), KRAZNOSCHEKOV (U.V.), 1974 - Analytical chemistry
of silicon.
Israël Prog. Sci. Transl. Jérusalem, J. Wiley and Sons, 228 p.
- NALOVIC (L.), HENIN (S.), TRICHET (J.), 1973 - Le système Fer-Silice
et son comportement.
C.R. Acad. Sci. (Paris), 276-D, pp. 3005-3008.

- NATHAN (Y.), LUCAS (J.), 1972 - Synthèse de l'apatite à partir du gypse : application au problème de la formation des apatites carbonatées par précipitation directe.
Chemical Geology, 9, pp. 99-112.
- NICOLAS (J.), 1969 - Problème de la genèse des bauxites à mur karstique en France. Preuves pétrographiques, paléontologiques et géochimiques de la nature sédimentaire des formations bauxitiques de Provence.
Ann. Inst. Géol. Publ. Hung, LIV, 3, pp. 135-164.
- NICOLAS (J.), BELINGA (S.), 1969 - Contribution à l'étude de l'origine et de l'évolution des bauxites de l'Adamaoua.
C.R. Acad. Sci. (Paris), 268, D, pp. 1157-1160.
- NOTHOLT (A.J.G.), 1980 - Economic phosphatic sediments : mode of occurrence and stratigraphical distribution.
J. Geol. Soc. London, 137, pp. 793-805.
- NYE (P.H.), GREENLAND (D.J.), 1960 - The soil under shifting cultivation.
Commonwealth bureau of soils. Techn. Comm. 51, 156 p.
- OBERLIN (A.), 1972 - Formation de kaolinite par réaction entre un hydroxyde d'aluminium mal cristallisé et une solution de silice.
C.R. Acad. Sci. (Paris), 274, pp. 3493-3495.
- OBERLIN (A.), COUTY (R.), 1970 - Conditions of kaolinite formation during alteration of some silicates by water at 200°C.
Clays and clay Miner., 18, 6, pp. 347-356.
- OBIHARA (C.H.), RUSSEL (E.W.), 1972 - Specific adsorption of silicate and phosphate by soils.
J. Soil Sci., 23, pp. 105-117.
- OKAMOTO (G.), OKURA (T.), GOTO (K.), 1957 - Properties of silica in water.
Geochim. Cosmoch. Acta, 12, pp. 123-132.
- OLMOS (I.L.J.), CAMARGO (M.N.), 1976 - Ocurencia de aluminiotoxico nos solos do Brasil ; sua caracterização e distribuição.
Ciencia e cultura (Sao Paulo), 28, 2, pp. 171-180.
- PARFENOVA (E.I.), 1956 - La conversion de la biotite en opale dans les sols de Carélie du Nord.
Zap. Vsesoyuz Mineral. Obschestva. 85, pp. 585-586.

- PARFITT (R.L.), 1977 - Phosphate adsorption on an oxisol.
Soil Sci. Soc. Am. J., 41, pp. 1064-1067.
- PARKS (G.A.), 1972 - Free energies of formation and aqueous solubilities.
aluminium hydroxides and oxide hydroxides, at 25°C.
Am. Min., 57, pp. 1163-1189.
- PEASE (D.S.), ANDERSON (J.U.), 1969 - Opal phytoliths in *Bouteloua eriopoda* Torr. roots and in soils.
Soil Sci. Soc. Am. Proc., 33, pp. 321-326.
- PEDRO (G.), 1968 - Distribution des principaux types d'altération chimique à la surface du globe. Présentation d'une esquisse géographique.
Rev. Géogr. Phys. et Géol. Dynam., , 5, pp. 457-470.
- PEDRO (G.), LUBIN (J.C.), 1968 - Etude sur l'évolution géochimique des gels alumino-siliciques et la formation des hydroxydes d'aluminium en condition de libre drainage.
Ann. Agron., 19, 3, pp. 293-347.
- PEDRO (G.), BERRIER (J.), 1968 - Etude sur la silicification expérimentale de la brucite $Mg(OH)_2$.
C.R. Acad. Sci. (Paris), 266, pp. 2369-2371.
- PEDRO (G.), MELFI (A.), 1970 - Recherches expérimentales sur le comportement des hydrates ferriques et des constituants silico-ferriques amorphes en milieu lessivé.
Pédologie, XX, 1, pp. 5-53.
- PEINEMANN (N.), FERREIRO (E.A.), 1972 - "Accumulation of amorphous silica in the Pampas".
Pflanz. Bodenk., 132, 1, pp. 1-4.
- PICHOT (J.), ROCHE (P.), 1972 - Phosphore dans les sols tropicaux.
Agron. Trop., 27, 9, pp. 939-958.
- PINGS (W.B.), 1972 - Titanium. Colorado School Mines.
Min. Ind. Bull., 15, 4, pp. 1 et suiv.
- PITTY (A.F.), 1979 - Geography and soil properties.
Methuen and Co., 287 p.
- PONCELET (G.), BRINDLEY (G.W.), 1967 - Expérimental formation of kaolinite from montmorillonite at room temperature.
Am. Min., 52, pp. 1161-1173.

- QUANTIN (P.), JANOT (Ch.), SIEFFERMANN (G.), HERBILLON (A.J.), 1981 - About iron location in a white halloysitic clay.
C.R. 7th Internat. clay conference (Bologne-Pavie).
- RAUPACH (M.), 1963 - Solubility of simple aluminium compounds expected in soils. I Hydroxides and oxyhydroxides.
Aust. J. Soil Res., 1, pp. 28-35.
- RAYNER (J.H.), 1962 - An examination of the rate of formation of kaolinite from a coprecipitated silica gel.
Genèse et synthèse des argiles. Coll. CNRS, Paris, pp. 123-127.
- REICHA (G.), 1945 - Le quartz et le problème de la silicification.
C.R. Soc. Géol. Fr., 8, pp. 93-95.
- RICE (C.M.), 1973 - Chemical weathering on the Carnmenellis granite.
Min. Mag., 39, pp. 429-447.
- RIQUIER (J.), 1960 - Les phytolithes de certains sols tropicaux et des podzols.
C.R. 7ème Cong. Internat. Sci. Sol (Madison), IV, pp. 425-431.
- ROBIE (R.A.), WALDBAUM (D.R.), 1968 - Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298° K, 15 (25°C) and one atmosphere (1013 millibars) pressure and at highen temperatures.
U.S. Geol. Surv. Bull., 1259, 255 p.
- ROCH (E.), 1956 - Les bauxites de Provence, des poussières fossiles ?
C.R. Acad. Sci. (Paris), 242, pp. 2847-1848.
- ROCHE (P.), GRIERE (L.), BABRE (D.), CALBA (H.), FALLAVIER (P.), 1980 - Le phosphore dans les sols intertropicaux : appréciation des niveaux de carence et des besoins en phosphore.
Inst. Mondial du Phosphate, Paris, Publ. Scient., 2, 48 p.
- RÖSLER (H.J.), LANGE (H.), 1972 - Geochemical tables.
Elsevier Publ., 468 p.
- ROUGERIE (G.), 1961 - Etude comparative de l'évacuation de la silice en milieux cristallins tropical humide et tempéré humide (premiers résultats).
Ann. Géogr., 70, pp. 40-50.
- ROY (R.C.), 1945 - Silica in natural waters.
Am. J. Sci., 243, pp. 393-403.

- RUPRECHT (F.), 1866 - Geobotanical investigations on chernozem.
Acad. Sci. Russie.
- RUSS (W.), ANDREW (C.W.), 1924 - The phosphate deposits of Absakita Province.
Nigeria Geol. Surv. Bull., 7, pp. 9-38.
- SADIQ (M.), BLEDSOE (B.E.), ENFIELD (C.G.), 1980 - Solubility relationships of silica in soils.
Commun. Soil Sci. Plant analysis, 11, 3, pp. 317-326.
- SANCHEZ (P.A.), 1976 - Properties and management of soils in the tropics.
J. Wiley sons, New York, 618 p.
- SANCHEZ (P.), CAMAZANO (M.), 1974 - Gibsita en suelos sobre granitos del Sistema Central.
An. Edaf. Agrobiol. (Madrid), 33, pp. 991-1001.
- SEGALEN (P.), 1973 - L'aluminium dans les sols.
Init. Doc. Techn. ORSTOM, 22, 281 p.
- SHELTON (J.E.), COLEMAN (N.T.), 1968 - Inorganic phosphorus fractions and their relationship to residual value of large applications of phosphorus on high phosphorus fixing soils.
Soil Sci. Soc. Am. Proc., 30, pp. 91-94.
- SHERMAN (G.D.), 1952 - The titanium content of Hawaiian soils and its significance.
Soil Sci. Soc. Am. Proc., 16, 15-18.
- SHOJI (S.), MASUI (J.), 1969 - (Amorphous minerals of recent volcanic ash soils. 1. Contents and composition of amorphous materials and the existence of discrete amorphous silica. 2. Discrete amorphous silica).
J. Sci. Soil, manure (Japan), 40, 11, pp. 441-447 et 448-456.
- SHOJI (S.), MASUI (J.), 1971 - Opaline silica of recent volcanic ash soils in Japan.
J. Soil Sci., 22, pp. 101-108.
- SIEFFERMANN (G.), 1969 - Les sols de quelques régions volcaniques du Cameroun, variations minéralogiques et pédologiques du milieu équatorial au milieu tropical.
Mém. ORSTOM, 290 p.
- SIEVER (R.), 1962 - Silica solubility 0-200°C and the diagenesis of siliceous sediments.
J. Géol., 20, pp. 127-150.
- SIGMOND (A.A.J. de), 1938 - The principles of soil science.
Th. Murby and sons, 362 p.

- SIFFERT (B.), 1962 - Quelques réactions de la silice en solution. La formation des argiles.
Mém. Serv. Carte Géol. Als. Lor., 21, 86 p.
- SIFFERT (G.), 1962 - Réactions de la silice monomoléculaire en solution avec les ions Al^{3+} et Mg^{2+} . Genèse et synthèse des argiles.
Colloque CNRS Paris, pp. 11-19.
- SINHA (M.K.), 1971 - Organo-metallic phosphates. I Interaction of phosphorous compounds with humic substances.
Plant Soil, 35, pp. 471-484.
- SLANSKY (M.), LALLEMAND (A.), MILLOT (G.), 1964 - La sédimentation et l'altération latéritique des formations phosphatées du gisement de Taïba.
Bull. Serv. Carte Géol. Als. Lor., 17, pp. 311-324.
- SMALE (D.), 1973 - Silcretes and associated silica diagenesis in Southern Africa and Australia.
J. Sedim. Petrol., 43, 4, pp. 1077-1089.
- SMITHSON (F.), 1956 - Plant opal in soils.
Nature, London, 178 p.
- SMITHSON (F.), 1958 - Grass opal in British soils.
J. Soil Sci., 9, 1, pp. 148-154.
- SMITHSON (F.), 1959 - Opal sponge spicules in soils.
J. Soil Sci., 10, pp. 105-109.
- SOARES (W.S.), LOBATO (E.), GONZALES (R.), NADERMAN (G.E.), 1975 - Liming soils of the Brazilian Cerrado in "Soil management in Tropical America".
C.R. Séminaire C.I.A.T., Fév. 1974, Cali, Colombia. Edit. N-C. State Univ. Raleigh (N.C.), U.S.A.
- SPAIN (J.), 1973 - El problema de la acidez en suelos de los llanos orientales : posibles soluciones.
"Suelos ecuatoriales" de la Sociedad colombiana de la Ciencia del Suelos, 5 p.
- STEPHAN (J.), 1973 - Ansammlungen von biogenen Opal in A_2 Horizont eines Planosoles.
Zeit. f. Pflanz. Bodenk., 136, 2, pp. 170-173.

- STEPHENS (G.C.), 1964 - Silcretes of central Australia.
Nature, 4952, pp. 1407.
- STEPHENS (G.C.), 1971 - Laterite and silcrete in Australia.
Geoderma, 5, pp. 5-52.
- SZABOLCS (I.), 1971 - European solonetz soils and their reclamation.
Akademiai Kiado, Budapest, 204 p.
- TARDY (Y.), 1969 - Géochimie des altérations, étude des arènes et des eaux de quelques massifs cristallins d'Europe et d'Afrique.
Mém. Serv. Carte Géol. Als. Lor. Strasbourg, 31, 199 p.
- TAYLOR (A.W.), GURNEY (E.L.), FRAZIER (A.W.), 1965 - Precipitation of phosphate from ammonium phosphate solutions by iron oxide and aluminium hydroxide.
Soil Sci. Soc. Am. Proc., 29, pp. 317-320.
- TAYLOR (A.W.), GURNEY (E.L.), 1965 - Precipitation of phosphate by iron oxide and aluminium hydroxide from solution containing calcium and potassium.
Soil Sci. Soc. Am. Proc., 29, pp. 18-22.
- TCHOUKHROV (F.V.), 1962 - Sur la genèse des minéraux argileux dans la zone d'altération superficielle des gîtes métalliques.
Genèse et Synthèse des argiles, pp. 159-166.
- TERCINIER (G.), 1971 - Les sols des karsts de l'atoll surélevé de Lifou (îles Loyauté, Territoire de la Nouvelle-Calédonie) et le problème de la bauxitisation.
C.R. Acad. Sci. (Paris), 272, D, pp. 22067-2076.
- TERCINIER (G.), 1972 - Les sols bauxitiques des atolls soulevés du Pacifique. Contribution à l'étude des phénomènes de bauxitisation et d'allitisation.
Science du sol, 1, pp. 103-122.
- TERCINIER (G.), 1972 - La crandallite, phosphate naturel répandu dans les sols et souvent abondant dans les produits de remplissage des karsts.
C.R. Acad. Sci. (Paris), 274, pp. 1445-1448.
- TESSIER (F.), 1965 - Les niveaux latéritiques du Sénégal. Cong. Géol. Internat. 22, New Delhi, 1964.
Ann. Fac. Sci. Marseille, 38, pp. 221-237.
- TESSIER (F.), 1950 - Age des phosphates et latéritoïdes phosphatés de l'ouest du plateau de Thiès (Sénégal).
C.R. Acad. Sci. (Paris), 230, pp. 981-983.

- TESSIER (F.), FLICOTEAUX (R.), LAPPARTIENT (J.), 1976 - Etude géologique de la carrière de Lam-Lam et de ses abords méridionaux (République du Sénégal)
- THENABADU (M.W.), 1977 - Silica content of rice husk as determined by soil properties and varietal differences.
Trop. Agricult., 83, 1, pp. 71-80.
- TIKHONOV (V.N.), 1973 - Analytical chemistry of aluminium.
J. Wiley and sons, Israël Program Scient. Transl., 303 p.
- TORRENT (J.), BENAYAS (J.), 1977 - Origin of gibbsite in a weathering profile from granite in west-central Spain.
Geoderma, 19, pp. 37-49.
- TRAN VINH AN (J.), HERBILLON (A.J.), 1966 - Etude expérimentale du système $\text{SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Application à la pédogenèse.
C.R. Conf. sur sols médit., Madrid, pp. 255-263.
- TRESCASES (J.J.), 1973 - L'évolution géochimique supergène des roches ultrabasiques en zone tropicale et la formation des gisements nickelifères de Nouvelle-Calédonie.
Thèse Doct. Sci., ORSTOM, miméo, 347 p.
- TRICHET (J.), 1963 - Première étude de quelques complexes du fer et de la silice.
Rev. Géogr. Phys. Géol. Dynam. Paris, V, 4, pp. 327-332.
- TRUEMAN (N.A.), 1965 - The phosphate, volcanic and carbonate rocks of Christmas Island (Indian Ocean).
J. Geol. Soc. Austr., 12, pp. 261-283.
- VAN WAMBEKE (A.), 1971 - Recherches sur la mise en valeur agricole des sols acides des savanes arborées du Brésil.
Pédologie (Gand), 21, 2, pp. 211-255.
- VEITH (J.A.), 1978 - Formation of X ray amorphous aluminium α -phosphates from precipitation and secondary precipitation.
Z. Pflanz. Bodenk., 141, pp. 29-42.
- VEITCH (F.P.), 1904 - Comparaison of methods for the estimation of soil acidity.
J. Amer. Chem. Soc., 26, pp. 637-662.
- VELLY (J.), 1974 - Observation sur l'acidification de quelques sols à Madagascar.
Agron. Trop., 29, 12, pp. 1249-1262.

- VIEILLARD (Ph.), 1978 - Géochimie des phosphates. Etude thermodynamique. Application à la genèse et à l'altération des apatites. Sc. Geol. Strasbourg, Mém. 51, 181 p.
- VISSE (L.D.), 1952 - Pseudowavellite et millisite dans les minerais phosphatés dits latéritoïdes blancs de la région de Thiès (Sénégal). C.R. Acad. Sci. (Paris), 234, PP. 1377-1378.
- VOLOSOV (A.G.), KHODAKOVSKY (I.L.), RYZHENKO (B.N.), 1973 - Equilibria in the system $\text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ at elevated temperatures along the lower three phase curve. Geochem. Internat., 9, 3, pp. 362-377.
- WADA (K.), 1959 - Reaction of phosphate with allophane and halloysite. Soil Sci., 87, 6, pp. 325-330.
- WALKER (J.L.), SHERMAN (G.D.), KATSURA (T.), 1969 - Iron and titanium in some Hawaiian soils. Pacific soils, 23, 3, pp. 291-304.
- WANESSON (J.), 1963 - Essai sur les propriétés géochimiques de la silice. C.R. Acad. Sci. (Paris), pp. 2888-2890.
- WANN (S.S.), UEHARA (G.), 1978 - Surface charge manipulation of constant potential soil colloids. I Relation to soil phosphorus. Soil Sci. Soc. Am. J., 42, pp. 565-570.
- WASSON (R.J.), HUNT (P.A.), CLARKE (M.F.), 1979 - A reevaluation of the silcretes of the Cobar area, Australia. Geoderma, 22, pp. 137-159.
- WATTS (S.H.), 1978 - A petrographic study of silcrete from Australia. J. Sedim. Petrol., 48, 3, pp. 987-994.
- WEAVER (C.E.), 1976 - The nature of TiO_2 in kaolinite. Clays and clay minerals, 24, pp. 215-218.
- WEAVER (C.E.), POLLARD (L.D.), 1973 - The chemistry of clay minerals. Elsevier, 213 p.
- WEAVER (C.E.), FOLK (R.K.), 1952 - A study of the texture and composition of chert. Am. J. Sci., 250, pp. 489-510.
- WEY (R.), 1953 - Sur l'adsorption de l'anion phosphorique par la montmorillonite. C.R. Acad. Sci. (Paris), 236, pp. 1298-1300.

- WEY (R.), 1955 - Sur l'adsorption, en milieu acide, d'ions PO_4H_2^- par la montmorillonite.
Bull. Group. Franç. Argiles, 6, pp. 31-34.
- WEY (R.), SIFFERT (B.), 1962 - Réactions de la silice monomoléculaire en solution avec Al^{3+} et Mg^{2+} .
Coll. Intern. C.N.R.S. (Paris), 105, pp. 11-23.
- WHITE (J.F.), CORNIN (J.F.), 1961 - Synthesis of calcedony.
Am. Miner., 46, pp. 112-119.
- WILDING (L.P.), DREES (L.R.), 1971 - Biogenic opal in Ohio soils.
Soil Sci. Soc. Am. Proc., 35, pp. 1004-1010.
- WILDING (L.P.), SMECK (N.E.), DREES (L.R.), 1977 - Silica in soils : quartz, cristobalite, tridymite and opal.
IN "Dixon and Weed, Edit., Minerals in soil environments", pp. 471-652.
- WILKE (B.M.), SCHWERTMANN (U.), 1977 - Gibbsite and halloysite decomposition in strongly acid podzolic soils developed from granitic saprolite of the Bayerischer Wald.
Geoderma, 19, pp. 51-61.
- WILLEY (J.D.), 1980 - Effects of ageing on silica solubility : a laboratory study.
Geochim. Cosmochim. Acta, 44, pp. 573-578.
- WILSON (M.J.), 1969 - A gibbsitic soil derived from weathering of an ultrabasic rock on the island of Rhum.
Scot. Geol., 5, pp. 81-89.
- WOLLAST (R.), 1961 - Aspect chimique du mode de formation des bauxites du Bas-Congo.
Bull. Acad. Roy. Belge des Sci. O-M., 7, 3, pp. 468-489.
- WOLLAST (R.), 1967 - Kinetics of the alteration of K-feldspar.
Geochim. Cosmoch. Acta, 31, pp. 635-648.
- WOOLNOUGH (W.G.), 1927 - The duricrust of Australia.
Proc. Roy. Soc. N. South Wales, 61. pp. 24-53.
- WRIGHT (R.L.), 1963 - Deep weathering and erosion surfaces of the Daly river basin, Northern Territory.
J. Geol. Soc. Austr., 10, pp. 151-163.

- YECK (R.D.), GRAY (F.), 1972 - Phytolith size characteristics between ustolls and udolls.
Soil Sci. Soc. Am. Proc., 36, 4, pp. 639-641.
- YUAN (T.L.), 1960 - Soil acidity and Al^{3+} status as affected by some neutral salts.
Proc. 7th internat. Soil Sci. Cong. (Madison), 11, 2, pp. 152-160.
- YVOIRE (F. d'), 1961 - Etude des phosphates d'aluminium et fer tri-valents.
Bull. Soc. Chim. France, 10, pp. 1762-1776.
- ZANS (V.A.), 1959 - Recent views on the origin of bauxite.
Geonotes, 1, 5, pp.123-132.

OFFICE DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE ET TECHNIQUE
OUTRE-MER
SERVICES SCIENTIFIQUES CENTRAUX

P E D O C H I M I E

QUATRIEME PARTIE

LA DYNAMIQUE DES PRINCIPAUX ELEMENTS
ET CONSTITUANTS DANS LES SOLS

III. LE FER, LE MANGANESE, LE SOUFRE,
L'AZOTE, LES ELEMENTS MINEURS.

PAR

P. SEGALEN ET J.C. BRION

1983

QUATRIEME PARTIE

LA DYNAMIQUE DES PRINCIPAUX ELEMENTS ET
CONSTITUANTS DANS LES SOLS

VOLUME III

20. LE FER

21. LE MANGANESE

22. LE SOUFRE

23. L'AZOTE

24. LES ELEMENTS MINEURS

INDEX ET BIBLIOGRAPHIE

La plupart des éléments examinés dans ce volume sont caractérisés par l'existence de plusieurs degrés d'oxydation. Dans les sols soumis naturellement à la submersion, par l'eau douce ou l'eau de mer, ou irrigués (pour la riziculture), le fer, le manganèse, le soufre, l'azote subissent ces modifications de degré d'oxydation. Ceci a des répercussions sur les constituants, mais aussi sur l'état des sols, ainsi que sur leur aptitude à porter des récoltes.

Par ailleurs, certains éléments, qualifiés de mineurs en raison de leur faible teneur dans les sols, font l'objet du dernier chapitre. Un certain nombre d'entre eux sont également sujets à des variations de degrés d'oxydation.

CHAPITRE 20

LE FER

1. INTRODUCTION. RAPPEL DES CARACTERISTIQUES ESSENTIELLES DU FER ET DES IONS QUI EN DERIVENT.
2. LES CONSTITUANTS FERRUGINEUX DES SOLS.
 - 2.1. Introduction.
 - 2.2. Les produits amorphes.
 - 2.3. La ferrihydrite.
 - 2.4. La rouille verte.
 - 2.5. La goethite.
 - 2.6. La lépidocrocite.
 - 2.7. Autres hydroxydes.
 - 2.8. L'hématite.
 - 2.9. La maghémite.
 - 2.10. La magnétite.
 - 2.11. Les autres constituants ferrugineux des sols.
 - 2.12. Les minéraux argileux ferrifères.
 - 2.13. Extraction et dosage du fer des sols.
 - 2.14. Le fer et la couleur des sols.
 - 2.15. La charge des oxydes et hydroxydes de fer.
3. LA STABILITE DES CONSTITUANTS FERRUGINEUX DES SOLS.
 - 3.1. Rappel de quelques notions de thermodynamique.
 - 3.2. Dissolution des oxydes et hydroxydes.
 - A. Dissolution des oxydes et hydroxydes dans l'eau pure.
 - B. Dissolution des oxydes et hydroxydes dans les solutions acides.
 - C. Dissolution des oxydes et hydroxydes dans d'autres solutions.
 - 3.3. Solubilisation des produits ferrugineux sous l'influence des variations du potentiel redox.
 - 3.4. Solubilisation des produits ferrugineux sous l'influence de substances organiques.
 - 3.5. Conclusions.

4. L'ACCUMULATION DU FER DANS LES SOLS.

4.1. Généralités.

4.2. L'accumulation diffuse.

4.3. L'accumulation discontinue.

4.4. L'accumulation continue indurée.

A. Formation d'une cuirasse de plateau.

B. Formation de la cuirasse de nappe.

C. Evolution d'une cuirasse première.

5. LE FER ET LA PEDOGENESE.

5.1. Origine du fer des sols.

5.2. Classement des différentes formes de fer.

5.3. Teneurs en fer des sols.

5.4. Formation des constituants ferrugineux et leur accumulation à l'intérieur des pédons.

Horizons des sols non hydromorphes et des sols hydromorphes.

6. CONCLUSIONS.

NB. Ce chapitre ne doit pas être considéré comme une réédition de "Le Fer dans les sols" mais un document complémentaire tenant compte des travaux récents concernant l'identification, les domaines de stabilité de divers constituants et leurs accumulations.

Nombre de masse	55,8	Valences	2 et 3
Numéro atomique	26	Rayons ioniques	
Noyau (Protons (Neutrons	26	Fe ²⁺	0,75-0,83 Å
	30	Fe ³⁺	0,53-0,67 Å
		Valeurs de ρ	
		pour Fe ²⁺	0,6
		pour Fe ³⁺	0,45
		Nombre de coordination	6 et (4)
		Structure stable	
		octaèdre	le plus souvent
		tétraèdre	peu fréquent

4 et 6

Tableau 20-A : Caractéristiques de l'atome de fer et des ions qui en dérivent.

Granites-rhyolites	2-4	Amphiboles	8-20
Syénites-trachytes	4-7	Pyroxènes	
Diorites-andésites	5-13	monocliniques	0,3-7
Gabbros-basaltes	8-15	orthorhomb.	10-25
Grès	1,5-4	Epidotes	16
Schistes	1-8	Micas	1,5
Calcaires	tr-0,5	Olivine	2
Marnes	0,5-5		
Nombre de CLARKE (Fe%)5			

Tableau 20-B : Teneurs en oxydes de fer (Fe₂O₃%) de quelques roches et minéraux.

1. INTRODUCTION. RAPPEL DES CARACTERISTIQUES ESSENTIELLES DU FER ET DES IONS QUI EN DERIVENT.

Le fer est, en importance, le quatrième élément de l'écorce terrestre. Constitutif d'un grand nombre de minéraux, il est présent dans la plupart des roches. Les tableaux 20-A et 20-B résument quelques propriétés et teneurs particulièrement importantes.

Si les minéraux des roches tels que les amphiboles, les pyroxènes, les micas contiennent du fer ferreux, il existe des proportions non négligeables de fer ferrique dans les hornblendes, l'augite, les épidotes. Il est absent des orthoclases et des plagioclases.

Dans la plupart des minéraux argileux ferrifères des sols, cet élément est à l'état ferrique ainsi que dans les oxydes et les hydroxydes ; mais, quelque soit son état d'oxydation, il occupe généralement des sites octaédriques.

Les dimensions sont telles que l'ion ferreux peut être remplacé par l'ion magnésium ou l'ion manganèse (II) et l'ion ferrique par l'ion aluminium ou l'ion manganèse (III).

Les conditions de stabilité de ces ions (diagramme concentration-pH) sont bien connus (Chapitre 13, Fig.13-11). Toutefois, NALOVIC⁽¹⁾ a montré que la présence d'ions étrangers, tels que Cr^{3+} , V^{3+} ... est susceptible de déplacer les courbes vers des pH plus élevés (Fig.20-1).

De cette caractéristique essentielle, qui est cette possibilité de changer de nombre d'oxydation, résultent les phénomènes de migration et d'accumulation. S'il existe deux ions simples Fe^{3+} et Fe^{2+} , l'on connaît également en solution des ions hydroxylés comme $Fe(OH)_2^+$ et $Fe(OH)^{2+}$ pour le Fe_{III} et $Fe(OH)^+$ pour le Fe_{II} , intermédiaires entre l'ion et l'hydroxyde correspondant. Les domaines d'existence de ces ions sont indiqués dans la figure 9-4.

(1). NALOVIC, 1971, 1974.

2. LES CONSTITUANTS FERRUGINEUX DES SOLS.

2.1. INTRODUCTION.

Les constituants ferrugineux des sols proviennent avant tout de la lyse des constituants silicatés des différentes roches (Tableau 20-B), présents dans la pédosphère par le jeu de la tectonique ou de l'érosion. Cette lyse libère des ions Fe^{3+} , ainsi que des ions Fe^{2+} qui vont s'oxyder progressivement en Fe^{3+} , les conditions du maintien des ions ferreux étant limitées.

La combinaison des ions Fe^{2+} ou Fe^{3+} et des ions OH^- aboutit à la formation d'oxydes ou hydroxydes dont quelques cheminements proposés par SCHWERTMANN et TAYLOR⁽¹⁾, ont été présentés dans la figure 20-2 ; les ions ferriques peuvent également entrer dans de nouvelles combinaisons silicatées.

Les nouveaux constituants dérivent toujours, même très temporairement, d'ions en solution ; ces ions ne sont jamais seuls, mais associés à divers autres que l'on qualifie d'impuretés. En effet, chacun des constituants que l'on va examiner n'est jamais véritablement pur mais toujours accompagné de quantités variables d'autres ions ou constituants qui ne manquent pas d'apparaître dans les analyses.

L'étude de la bibliographie montre que le nombre des constituants ferrugineux, primitivement élevé, a fortement diminué dès la mise en oeuvre de l'analyse thermique et de la diffraction des rayons X. Ce nombre a maintenant de nouveau tendance à augmenter grâce aux techniques récentes de concentration (plus grande quantité de produit à étudier) et à la spectrographie Mössbauer qui apporte des renseignements nouveaux sur les compositions.

(1). Il existe dans les publications sur le fer, de nombreux schémas de ce genre. Celui de SCHWERTMANN et TAYLOR in DIXON, WEED et al, 1978 est un des plus récents.

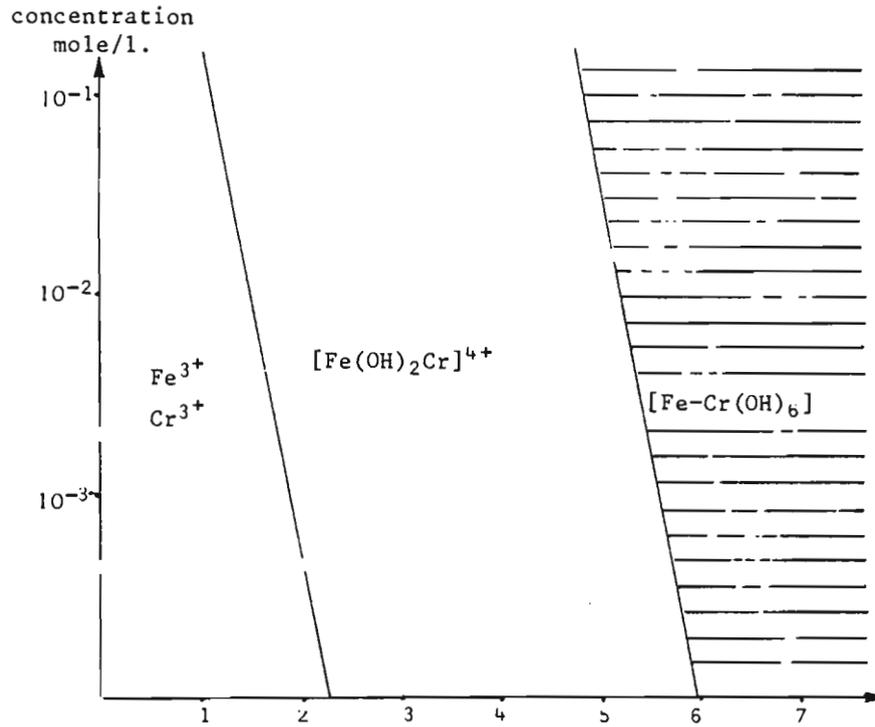


Fig. 20-1 : Diagramme concentration -pH d'un mélange Cr³⁺ - Fe³⁺, montrant que l'apparition des hydroxydes se situe à pH nettement plus élevé que celui de la précipitation de Fe(OH)₃ seul. NALOVIC, 1974.

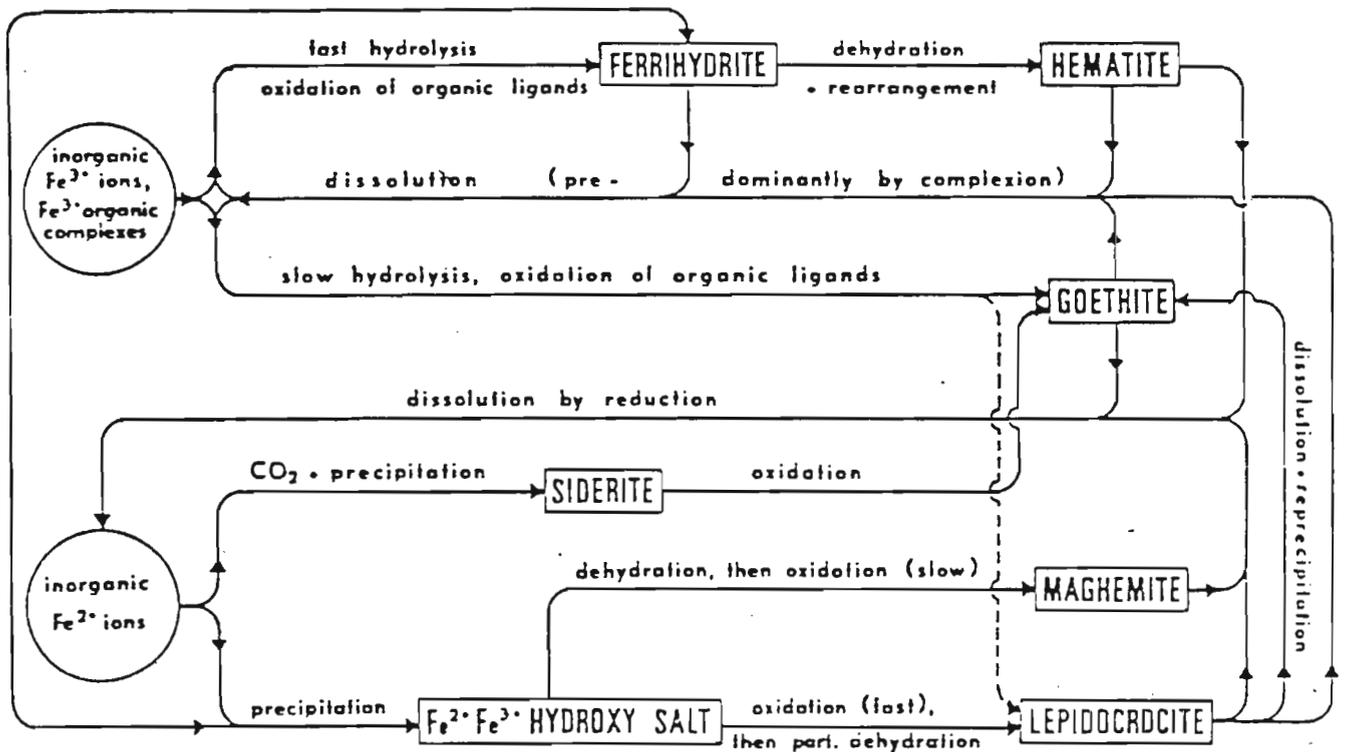


Fig. 20-2 : Différents itinéraires dans la formation des oxydes et hydroxydes dans les sols. SCHWERTMANN et TAYLOR, 1978.

Les constituants ferrugineux des sols peuvent être subdivisés en un certain nombre de catégories : les produits amorphes, les oxyhydroxydes complexes, les hydroxydes, les oxydes, les minéraux argileux. Pour chacune de ces catégories, seront rappelées, en vue d'identification, les caractéristiques physiques et chimiques essentielles pouvant être utilisées sur le terrain ou au laboratoire (Tableau 20-C), leurs conditions naturelles d'existence dans les grandes catégories de sols.

2.2. LES PRODUITS AMORPHES sont des oxydes ou des hydroxydes de fer qui ne possèdent pas de structure géométrique définie identifiable par diffraction des rayons X ; ils n'ont pas davantage de formule chimique précise et sont associés à plusieurs molécules d'eau (2 à 10) facilement éliminables par chauffage (100-150°C). Leur couleur est variable jaune, brun ou, le plus souvent rouge. De surface spécifique élevée (plusieurs centaines de m²/g), ces produits amorphes sont associés à de la matière organique⁽¹⁾ ou à divers ions métalliques⁽²⁾. Ces ions contrarient le développement de cristaux et maintiennent les produits dans cet état de non organisation.

- MAC KENZIE (1949) montre que l'analyse thermique de produits ferrugineux amorphes fournit un pic exothermique vers 300-400°C. Ce pic, d'après cet auteur, doit être considéré comme une caractéristique des produits amorphes. Mais,

- TAYLOR, en 1959, reprenant l'étude, montre que ce pic est dû à de la matière organique. En effet, chauffé en atmosphère d'azote, l'échantillon ne produit pas ce pic, attribuable donc à la combustion de la matière organique ; il disparaît également après un traitement prolongé à l'eau oxygénée.

(1). TAYLOR, 1959 ; SCHWERTMANN, 1968 ; (2). NALOVIC, 1971, 1974 ; NALOVIC et PINTA, 1972.

- NALOVIC et PINTA, en 1972, précipitent des hydroxydes de fer en présence de petites quantités d'ions métalliques dérivés de Mn, Cu, Zn, Ni, Co, Cr, V. Ils obtiennent des produits non cristallisés qui présentent les caractéristiques des produits amorphes.

Il est fréquent que ces produits amorphes n'existent dans les sols qu'en quantités trop faibles pour être identifiés facilement ou bien leur degré de cristallinité est trop faible pour qu'ils soient reconnus à l'aide des rayons X. On dira, dans ce cas, "amorphe aux rayons X", pour bien spécifier le niveau de précision. Pour les doser, on a alors recours à des techniques chimiques particulières⁽¹⁾ utilisant :

- une solution acide d'oxalate d'ammonium préconisée par SCHWERTMANN, 1964 ; Mc KEAGUE et DAY, 1966 ; BLUME et SCHWERTMANN, 1969 ; NAGATSUKA, 1972.

- une solution alcaline de tiron (BIERMANS et BAERT, 1977)⁽²⁾.

- une dissolution cinétique à l'aide d'acide chlorhydrique 8 N, SEGALLEN, 1969.

La première technique, facile à mettre en oeuvre, donne de résultats par excès lorsque du fer (II) est présent dans la maghémite (TAYLOR, 1981), dans la magnétite (BARIL et al 1967 ; RHOTON et al 1981). La troisième est parfois brutale mais peut être remplacée par des concentrations plus faibles (LAMOUROUX et QUANTIN, 1973, 1974).

A ce stade de l'investigation sur les constituants ferrugineux des sols, on peut dire que l'une ou l'autre des techniques précédentes permet d'extraire des produits amorphes d'un très grand nombre de types de sols.

(1). cf. Chapitre 8 ; (2). Le tiron est un dérivé disulfonique du catéchol.

Parmi ceux-ci, citons les podzols et les andosols où le rapport Fer amorphe/Fer libre est particulièrement élevé et se rapproche de 1. Dans le plupart des autres sols : sols brunifiés, fersiallitiques, ferrallitiques, hydromorphes etc., les teneurs en oxydes amorphes sont généralement constantes mais faibles (0,2 à 2%) avec un rapport Fer amorphe/Fer libre faible, le plus souvent inférieur à 0,5. Un certain nombre de sols, comme les sols ferrallitiques jaunes, ne renferment généralement pas d'oxydes de fer amorphe, tous les sesquioxydes existant sous forme cristallisée.

Les progrès de l'analyse des sols ont permis de montrer que certains produits réputés amorphes ou du moins mal cristallisés, étaient en réalité cristallisés et ceci pouvait être mis en évidence lorsque le produit était abondant ou lorsqu'on avait recours à d'autres techniques comme la spectrométrie Mössbauer.

Les produits véritablement amorphes sont donc moins fréquents qu'on l'avait cru. Certains produits rouges considérés⁽¹⁾ comme amorphes sont en réalité des hématites très fines ou "préhématites" ; leur pouvoir colorant est élevé.

De plus, certains produits ignorés pendant longtemps ont ^{été} mis récemment une nouvelle importance, comme la ferrihydrite ou la rouille verte.

2.3. LA FERRIHYDRITE est connue depuis des travaux récents⁽²⁾. Il s'agit d'un produit brun-rougeâtre, de poids spécifique inférieur à 4,0, de surface spécifique élevée (200-350 m²/g) présentant un important départ d'eau à basse température à l'analyse thermique différentielle.

(1). LAMOUREUX, LOYER, BOULEAU et JANOT, 1977 ; (2). TOWE et BRADLEY, 1967 ; CHUKHROV et al 1971, 1973 ; SCHWERTMANN et FISCHER, 1973.

Diffraction des rayons X. On n'observe pas de raies correspondant aux petits angles, mais la série suivante : 2,5 2,2 1,97 1,71 et 1,5 Å. Il est nécessaire que la quantité de produit soit importante pour que celui-ci soit identifiable ; les diagrammes présentent parfois des raies assez larges et seulement à 2,5 et 1,5 Å, ce qui crée des chevauchements avec les raies d'autres minéraux. On parlera alors d'une "protoferrihydrite" susceptible d'évoluer vers une véritable ferrihydrite.

Diagramme d'analyse thermique différentielle. On observe un fort départ d'eau vers 150°C et un pic exothermique vers 300°C. Ce dernier pic est effacé en atmosphère d'azote ; il est au contraire renforcé en atmosphère d'oxygène, par rapport à celui obtenu dans l'air.

Microscopie électronique de transmission. La ferrihydrite se présente sous la forme de boules de 50 à 100 Å.

Dissolution. Dans l'oxalate d'ammonium celle-ci est à peu près complète avec un rapport $Fe_0/Fe_D \sim 0,9-1,0$.

Composition chimique. Elle est variable, TOWE et BRADLEY proposent $2,5 Fe_2O_3, 4,5 H_2O$ (soit $Fe_2O_3 : 83,12$ et $H_2O : 16,88$), tandis que d'autres proposent $Fe_2O_3, 2FeOOH, 2,6H_2O$ ou bien $2Fe_2O_3, FeOOH$ (ou Fe_5HO_8), ou bien encore $2Fe_2O_3, FeOOH, 4H_2O$ (ou $Fe_5(O_4H_3)_3$).

Les analyses d'échantillons représentatifs (Tabl.20-D) montrent une teneur en oxydes de fer moins élevée qu'on pouvait le supposer, une perte au feu importante (fortes quantités de matière organique qui peut être détruite par l'eau oxygénée), ainsi que la présence de calcium. Il s'agit donc de produits impurs.

D'après les compositions, la ferrihydrite serait un intermédiaire entre l'hématite et la goéthite, avec un nombre variable de

	Hydroxyde amorphe	Ferrihydrite	Goethite	Lépidocrocite	Hématite	Maghémite	Magnétite
Formule	$\text{Fe}(\text{OH})_3, \text{nH}_2\text{O}$	$\text{Fe}_5\text{HO}_8, 4\text{H}_2\text{O}$ ou $\text{Fe}_5(\text{O}_4\text{H}_3)_3$	αFeOOH	γFeOOH	$\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$	Fe_3O_4
Système cristallin		Rhomboédrique	Orthorhombique	Orthorhombique	Rhomboédrique	Cubique	Cubique
Couleur	Jaune brun ou rouge	Brun rougeâtre	Brun jaune	Orangé	Rouge	Brun rouge	Noir
Densité		< 4,0	4,4	4,1	5,6	4,9	5,2
Surface spécifique m^2/g	100 à 400	200 à 350					

Tableau 20-C : Quelques caractéristiques physiques des oxydes et hydroxydes de fer des sols.

molécules d'eau.

Structure. Proposée par CHUKHROV et al (1971), elle est à rapprocher de celle de l'hématite. Quelques O sont remplacés par des H₂O ; il y a moins de Fe dans les positions octaédriques, ce qui se traduit par des raies de diffraction moins fortes. Malgré toutes ces imperfections, la ferrihydrite a été reconnue comme un minéral.

Conditions d'observation dans la nature. La ferrihydrite n'a été identifiée que dans quelques pays : en U.R.S.S. et tout spécialement dans le Kazakhstan, en Allemagne, en Autriche, en Australie, aux U.S.A. Il n'est pas possible de dire si ce produit correspond à un type de climat déterminé. Mais, il est à remarquer qu'il n'a pas (encore) été décrit dans la zone chaude et humide du globe.

Pour observer de la ferrihydrite, deux conditions semblent nécessaires :

- Des *eaux acides*, chargées en ions ferreux ou en chélates de fer arrivent brusquement à l'air libre. C'est le cas dans certaines sources, ou dans des fossés de drainage, ou des drains de poterie. On observe alors un rapide changement de Eh (Fig.9-4). Les anions chélatants sont rapidement attaqués par des microorganismes ; la ferrihydrite précipite et la cristallisation est fortement ralentie par la matière organique. Dans les marais, la ferrihydrite est associée à de la goethite.

- Dans les *horizons BhFe* de *podzols* on a pu également identifier de la ferrihydrite.

Par vieillissement rapide, le produit évolue vers l'hématite ; en cas de vieillissement lent, vers la goethite.

Synthèse de la Ferrihydrite. Ce minéral peut être obtenu facilement au laboratoire en précipitant un sel ferrique par une base. CORNELL et SCHWERTMANN (1979) traitent du nitrate ferrique par de la potasse 2,5 M. Le précipité est formé en cinq minutes. SCHWERTMANN et FISCHER

(1973) obtiennent la ferrihydrite en traitant du nitrate ferrique 0,1 M par de l'ammoniaque.

L'évolution spontanée de ce précipité vers l'hématite ou la goethite est freinée par la présence d'anions organiques. Un vieillissement lent aboutit à la goethite ; s'il est rapide, on obtient au contraire de l'hématite.

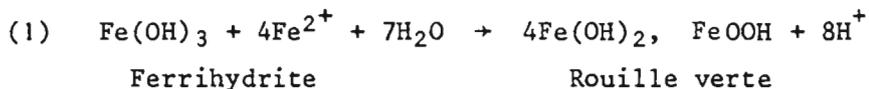
Conclusions relatives à la présence de Ferrihydrite dans les sols.

La présence, en abondance, de ferrihydrite dans les sols est relativement peu fréquente. Différents auteurs l'ont signalé dans des conditions particulières : oxydation assez rapide de solutions ferreuses en présence de matière organique. Celle-ci agit comme frein à la cristallisation, c'est pourquoi la ferrihydrite apparaît aussi comme le constituant des B_{hFe} des podzols.

Ce produit ne peut être identifié avec sûreté que lorsqu'il existe en abondance dans les sols (diagramme de diffraction des RX, ATD, dissolution dans l'oxalate d'ammonium etc.). Il existe sans doute en petite quantité dans beaucoup de sols, mais aucune des techniques précédentes ne pouvant trancher, il sera compté comme un matériau amorphe sans identité particulière.

2.4. LA ROUILLE VERTE OU "GREEN RUST".

Il s'agit d'un hydroxyde mixte comportant du fer ferreux et ferrique⁽¹⁾. Sa couleur verte est due à la présence d'impuretés associées aux hydroxydes ferreux blancs.



(1). BERNAL, DASGUPTA, MACKAY, 1957, 1959 ; TAYLOR et SCHWERTMANN, 1974b.

Perte au feu	29,83	30,10	30,31	29,30	9,52	20,72
Insoluble HCl	5,33	5,78	4,49	4,53	5,63	5,59
CaO	6,76	9,01	5,04	2,27	9,75	4,32
MnO	0,10	0,14	0,04	nd	nd	nd
Fe ₂ O ₃	57,81	56,71	59,82	62,02	75,30	68,00
TOTAL	99,83	100,74	99,70	98,12	100,20	98,63

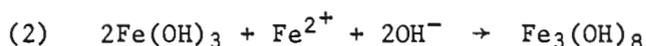
Tableau 20-D : Composition centésimale de six *ferrihydrites* de Rehburg (Allemagne) in SCHWERTMANN et FISCHER, 1973.

RX hkl	Goethite de synthèse	Fe _{0,84} Al _{0,16} OOH	Fe _{0,76} Al _{0,24} OOH
110	4,195	4,18	4,164
111	2,454	2,434	2,427
121	2,254	2,238	2,242
140	2,190	-	2,167
221	1,72	-	1,717

Tableau 20-E : Variation de raies (en Å) de goethites suivant les teneurs en aluminium (d'après MENDOLOVICI et al, 1979).

On pense que cet hydroxyde colore en verdâtre certains horizons de sols hydromorphes. Il est très difficile à conserver et disparaît rapidement, par oxydation à l'air, en hydroxyde ferrique.

Il existe également un produit gris olive ferroso-ferrique obtenu par ARDEN⁽¹⁾ en ajoutant de la soude à un mélange de sulfates ferreux et ferrique.



dont le Kps est de $6,4 \cdot 10^{-18}$

On a décrit également une *hydromagnétite*, forme hydratée de la magnétite, de couleur noire, à laquelle on attribue la formule $\text{Fe}_4(\text{OH})_{10}$.

2.5. LA GOETHITE.

En 1789, un minéral ferrugineux est découvert par BECHER en Allemagne ; en 1806, LENZ le nomme *Goethite* en l'honneur du poète Goethe. Il répond à la formule αFeOOH . (Des caractéristiques de ce minéral sont présentées au tableau 20-C).

Couleur. Elle est brun-jaune, ~~mais~~ peut être parfois très sombre, jusqu'à noir ; mais la poussière est brune. Le pouvoir colorant de l'hématite étant beaucoup plus fort que celui de la goethite, la couleur de la goethite est souvent modifiée par de petites quantités d'oxyde.

Densité. Elle est de 4,37.

Diagramme thermique. Celui-ci est marqué par un pic endothermique situé vers 300°C, correspondant au départ des hydroxyles. Il peut être caché partiellement par celui de la gibbsite situé vers 330-350°C,

(1). ARDEN, 1950.

généralement beaucoup plus important. La substitution de Fe par Al a pour effet de décaler le pic endothermique vers 350°C.

Diagramme de diffraction des rayons X. Celui-ci est caractérisé par les raies principales 4,18 2,69 et 2,45 Å. Ce diagramme peut être perturbé par la présence, à côté de la goethite, de la kaolinite, de l'hématite ou du quartz. Comme ces produits sont souvent présents simultanément dans les sols, le diagramme doit être examiné avec soin ; en particulier, le pic à 2,69 Å correspond à la fois à la goethite et à l'hématite, le pic à 2,45 Å n'est visible que si la goethite est abondante.

La substitution très fréquente de Fe^{3+} par Al^{3+} ⁽¹⁾ provoque un déplacement des raies, car le rayon ionique de Al^{3+} est plus petit que celui de Fe^{3+} . Ces modifications se produisent dans les goethites du sol comme dans celles des latérites ou des minerais de fer. Le tableau 20-E présente le déplacement des raies en fonction de la teneur en aluminium par rapport à une goethite de synthèse. L'examen des goethites naturelles indique que les valeurs des raies sont toujours plus faibles que les valeurs théoriques, et qu'elles ont tendance à se rapprocher de celles du diaspore.

Formes cristallines, examinées en MET ou MEB. En MET on observe des aiguilles associées de manières diverses, mais très peu de goethites du sol présentent les formes aciculaires considérées, dans les manuels, comme caractéristiques du minéral (HERBILLON, 1978) ; en MEB, les formes sont encore plus variées.

Analyse chimique. La goethite peut être dissoute complètement par les réactifs chimiques énergiques comme celui de l'attaque triacide. Elle est dissoute également par le dithionite de sodium utilisé pour la détermination des oxydes de fer libres du sol. Mais les goethites du sol ne sont pas homogènes. Les particules les plus fines sont généralement

(1). CORRENS et ENGELHART, 1941 ; NORRISH et TAYLOR, 1961 ; JANOT et al 1971 ; BENESLAVSKY, 1957 ; MENDELOVICI et al 1979 ; NAHON, 1976 ; GASTUCHE, BRUGGENWERT et MORTLAND, 1964.

Oxyde %	1	2	3	4	5	6	7
Fe ₂ O ₃	73,9	81,3	73,7	72,7	74,8	71,7	59,2
Al ₂ O ₃	8,7	0,3	3,0	4,2	2,6	3,6	11,0
SiO ₂	1,2	0,3	5,0	3,3	2,4	2,7	4,9
TiO ₂	1,5	0,02	0,01	-	-	-	-
Cr ₂ O ₃				2,9	2,9	3,6	3,3
MnO		0,34	0,65	0,65	0,3	1,5	1,1
NiO ₂				1,3	1,0	1,5	1,9
CoO				0,11	-	0,03	0,11
P ₂ O ₅	2,2	4,43					
ZnO			2,93				
PF				13,3	13,3	14,5	16,0

Tableau 20-F : Analyses de quelques goethites (TAYLOR, 1981).

1. Queensland, Australie.
2. District Cobar, NSW, Australie.
3. Broken Hill, NSW, Australie.
- 4-5. Nouvelle Calédonie.
- 6-7. Philippines.

plus riches en aluminium et sont plus difficiles à dissoudre dans le dithionite. Le résidu peut apparaître jaune pâle ou peu coloré par suite de la concentration de la goethite alumineuse qui fournit encore un diagramme X.

La dissolution des goethites alumineuses est meilleure avec le réactif D C B de MEHRA et JACKSON que par le dithionite seul. L'aluminium des goethites s'ajoute aux autres formes qui peuvent être extraites par ce réactif.

L'analyse chimique de goethites naturelles montre (Tab. 20-F) que diverses impuretés sont toujours présentes, comme la silice, l'alumine ou d'autres oxydes.

Structure de la goethite. Elle est analogue à celle du diaspore⁽¹⁾. Il s'agit de doubles files d'octaèdres dont la disposition est alternée laissant un certain nombre de vides. Les liaisons entre les files sont assurées par des ponts hydrogène. L'empilement est hexagonal compact.

Conditions d'observations dans la nature. La goethite est un minéral très répandu dans les sols. Sans donner trop de précisions d'ordre climatique, on peut dire que les fortes conditions d'humidité du sol, sans atteindre toutefois l'hydromorphie, et l'absence de sécheresse prolongée favorisent la formation de goethite. C'est ainsi qu'on observe la goethite à la fois dans la zone tempérée et dans la zone intertropicale, chaque fois que les précipitations sont importantes. La goethite est dominante dans beaucoup de sols comme les sols fersiallitiques et les sols ferrallitiques. Elle est présente également dans les horizons indurés, même lorsque la couleur est rouge.

(1). Voir la Figure 3.3.

Synthèse et genèse de la goethite. La synthèse en laboratoire de la goethite est relativement aisée. La technique la plus simple consiste à précipiter sous forme d'hydroxyde, une solution de fer ferrique par une base (hydroxyde de potassium ou ammoniacque). De nombreux chercheurs qui désiraient obtenir une goethite pure de référence (celles de la nature sont toujours impures) ont procédé ainsi (SCHELLMANN, 1959 ; MENDELOVICI et al 1979 ont opéré à partir de $\text{FeCl}_3, 6\text{H}_2\text{O}$; PA HO HSU et WANG, 1980 à partir de $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$).

Ce mode opératoire implique un pH élevé (de l'ordre de 13), un vieillissement de plusieurs jours à température élevée. De cette manière, se forment des produits bien cristallisés, de faible surface spécifique et présentant des raies de diffraction X semblables à celles de la goethite la plus pure.

Toutefois, cette technique, pour être rapide et efficace, est certainement éloignée des conditions de la nature. Différents chercheurs se sont efforcés de retrouver (ou du moins des'en rapprocher), les conditions de la nature et diverses possibilités peuvent être envisagées :

a). Le point de départ est un ion ferrique ou un chélate ferrique. En cas d'oxydation lente, il y a formation de goethite de préférence à l'hématite. S'il y a formation intermédiaire de ferrihydrite, celle-ci doit être redissoute préalablement avant la transformation en goethite.

b). Si le point de départ est un ion ferreux, on peut toujours aboutir, avec le temps, à la goethite mais en passant par des intermédiaires divers comme la maghémite, le "green rust" ou la lépidocrocite.

c). Si le point de départ est un bicarbonate ferreux qui est oxydé par un courant d'air, on a la réaction :



La goethite se forme rapidement, en l'absence d'aluminium, si l'aération est lente et/ou la concentration du milieu en Fe^{2+} élevée (TAYLOR et SCHWERTMANN, 1978).

d). Si le point de départ est une solution de sel ferreux et d'aluminium dans laquelle on fait barboter un mélange air/gaz carbonique de 1/10 à pH 6,8, on obtient une goethite alumineuse, mal cristallisée de surface spécifique 238 m^2 (SCHWERTMANN, 1959 ; TAYLOR et SCHWERTMANN, 1978). La présence d'ions Co^{2+} ou Mn^{2+} favorise la formation de goethite plutôt que celle de la lépidocrocite.

e). Si le point de départ est une lépidocrocite, on peut, par chauffage à 80°C et à l'aide d'une solution de potasse M transformer rapidement la lépidocrocite en goethite. En présence de silice, cette conversion est très ralentie ; par contre, en milieu acide et en présence de sulfate ferreux elle est rapide. La dissolution préalable de la lépidocrocite est nécessaire pour que s'effectue la transformation (TAYLOR, 1981).

Conclusions relatives à la présence de goethite dans les sols.

La goethite est le minéral ferrugineux banal des sols. C'est lui que l'on obtient préférentiellement lorsqu'il y a hydrolyse lente des minéraux à fer ferrique et oxydation graduelle des minéraux à fer ferreux. En présence de dioxyde de carbone, d'aluminium, d'ions particuliers, comme Co^{2+} ou Mn^{2+} , une oxygénation faible oriente les réactions vers la goethite. Les conditions très alcalines, utilisées fréquemment au laboratoire, mais rares dans les sols, orientent également vers la goethite. Dans les conditions naturelles, celle-ci est rarement pure.

2.6. LA LEPIDOCROCITE est connue depuis 1814.

Elle répond à la formule γ FeOOH et cristallise dans le système orthorhombrique (cf. Tableau 20-C).

Couleur. Elle est orangée ; la densité est légèrement plus faible que celle de la goethite avec 4,1.

Diagramme thermique. Il est marqué par un pic endothermique à 300°-350°C, par conséquent dans la même zone que celui de la goethite ; un pic exothermique se manifeste entre 370° et 500°C ; il correspond à une réorganisation du minéral.

Par chauffage, la lépidocrocite se transforme en maghémite, mais cette transformation n'est pas spécifique. La goethite, chauffée en présence de matière organique, donne lieu également à cette transformation.

Diagramme de diffraction des rayons X. Il est caractérisé par des pics à 6,26 3,29 et 2,47 Å. Le pic à 6,26 Å, présent dans une région généralement peu ou pas encombrée du spectre, permet une identification aisée du minéral, en l'absence toutefois de boehmite (qui présente une raie moyenne à 6,20 Å). Par traitement au réactif D C B, la raie de la lépidocrocite disparaît, mais non celle de la boehmite. Il existe une variété de lépidocrocite faiblement cristallisée, analogue à la pseudo-boehmite, et présentant des raies élargies et la raie principale fortement décalée vers 6,85 Å⁽¹⁾.

Microscopie électronique de transmission. La lépidocrocite se présente sous forme d'aiguilles, de lattes dentelées ou d'haltères.

(1). FEITKNECHT et MICHAELIS, 1962 ; TOWE et RÜTZLER, 1968.

Analyse chimique. La lépidocrocite a une composition peu différente de celle de la goethite. Elle se dissout bien dans les réactifs acides concentrés ainsi que dans les divers réactifs à base de dithionite de sodium. La lépidocrocite alumineuse synthétisée par TAYLOR et SCHWERTMANN (1980) apparaît très peu probable dans les sols.

Structure. La lépidocrocite et la boehmite ont une structure analogue (cf.3.3). Elle est constituée de files d'octaèdres emboîtés les uns dans les autres. Cette structure est beaucoup plus lâche que celle de la goethite.

Conditions d'observation dans la nature. La lépidocrocite est relativement rare. Elle est connue comme un minéral de sols hydromorphes dans la zone tempérée. Elle a été décrite en Europe (dans les Iles Britanniques⁽¹⁾, en France⁽²⁾, au Canada⁽³⁾ ; mais aussi en Asie, aux U.S.A., en Australie. La lépidocrocite semble manquer dans les sols dérivés de roches calcaires ; l'introduction de dioxyde de carbone dans les systèmes pédogénétiques semble favoriser plutôt la goethite que la lépidocrocite. Cette dernière apparaît très rarement dans la zone intertropicale. Elle est souvent associée à la rouille verte qui semble en être le précurseur.

Synthèse et genèse de la lépidocrocite. Au laboratoire, on a pu obtenir ce minéral en partant d'un sel ferreux et en oxydant le milieu, traité par une base, à l'aide d'un réactif approprié comme un iodate ou par un courant d'air ou d'oxygène. Une oxydation lente aboutit à la lépidocrocite. Dans les conditions naturelles, la présence de cet hydroxyde implique la nécessité de partir d'un sel ferreux avec précipitation d'un sel mixte Fe(II) et Fe(III), suivie d'oxydation et de déshydratation. La rouille verte apparaît l'intermédiaire nécessaire dans les sols hydromorphes. TAYLOR et SCHWERTMANN (1978) ont réussi à

(1). BROWN, 1953 ; (2). GUILLET, ROUILLER, SOUCHIER, 1976 ;
(3). ROSS, MILES, KODAMA, 1979.

obtenir, dans ces conditions, de la lépidocrocite ; on peut les rapprocher de l'arrivée à l'air libre d'une eau de source chargée de Fe^{2+} . L'hydroxyde est mal cristallisé, si l'oxydation est rapide. Par contre, dans un sol hydromorphe riche en Fe^{2+} , où les circulations ne sont pas rapides lorsque la teneur en argile est élevée, l'oxydation est plus lente, la lépidocrocite est mieux cristallisée et peut être protégée contre l'évolution ultérieure en goethite par de la matière organique.

La lépidocrocite est moins stable, dans les conditions standard, que la goethite (cf. Tab.20-H, I, J) ; elle doit donc évoluer lentement en goethite. Mais ce changement est retardé par la présence d'impuretés comme la matière organique, la silice ou les ions Fe^{2+} . C'est ce qui explique son maintien dans certains sols hydromorphes. Lorsque ces protecteurs manquent, la lépidocrocite se transforme en goethite après dissolution complète et non par transformation topotaxique.

Conclusions relatives à la présence de lépidocrocite dans les sols. Cet hydroxyde est peu fréquent et sa présence n'est signalée que dans les sols hydromorphes où la matière organique et le fer ferreux sont susceptibles de le stabiliser. On ne connaît pas de lépidocrocite alumineuse, l'aluminium étant favorable à la goethite⁽¹⁾. Les conditions de forte alcalinité sont également favorables à la goethite.

Plusieurs autres hydroxydes de fer sont connus mais leur importance pédologique est limitée.

L'*akaganéite* β FeOOH a été identifiée dans les minerais de fer, mais pas dans les sols jusqu'à ce jour.

La *feroxyhite* se présente sous deux formes δ FeOOH magnétique et δ' FeOOH non magnétique. Elles proviennent de l'oxydation de l'hy-

(1). LEWIS et SCHWERTMANN, 1979.

droxyde ferreux en conditions alcalines. Elles ont été observées dans des sols, des sédiments marins ainsi que dans des graviers d'origine fluvio-glaciaire. La structure est proche de celle de l'hématite, avec un degré moindre d'occupation des sites octaédriques par du fer ; certains O sont remplacés par OH⁻ ou H₂O. CARLSON et SCHWERTMANN (1980) ont réussi la synthèse de la feroxyhite, en oxydant rapidement entre pH 5 et 8, à l'aide d'eau oxygénée, des solutions diluées de chlorure ferreux.

La *limonite* n'est pas un minéral mais un produit impur contenant de la goethite et d'autres constituants ; c'est un terme de géologie appliquée.

2.8. L'HEMATITE.

Ce minéral est connu depuis fort longtemps et doit son nom à sa couleur rouge qui rappelle celle du sang. Il répond à la formule α Fe₂O₃. Les caractéristiques physiques sont rappelées au tableau 20-C.

Couleur. Elle est *rouge* vif et son pouvoir colorant est très fort, beaucoup plus que celui de la goethite.

Densité. Elle est de 5,6, donc plus forte que celle des autres constituants ferrugineux.

Diagramme thermique. Il est plat sans pic exo- ou endothermique.

Diagramme de diffraction des rayons X. Il est caractérisé par des pics à 3,68 2,70 et 2,52 Å. Le premier est faible ; les deux suivants peuvent être confondus avec ceux de la goethite.

Formes cristallines. Elles sont généralement mal développées. Au lieu de plaquettes hexagonales, on observe très souvent des cristallites plus ou moins arrondis.

Structure. L'hématite a pour homologue le corindon α Al_2O_3 . L'unité présente l'assemblage hexagonal compact. La taille des particules est souvent très petite et il est difficile de s'assurer qu'il s'agit bien de cristaux. La *spectrométrie Mössbauer* permet alors l'identification de particules inférieures à 40 Å.

Analyse chimique. L'hématite est dissoute facilement par les acides forts et par les réactifs au dithionite de sodium.

Conditions d'observation dans la nature. L'hématite est généralement observée dans les régions les plus sèches et les plus chaudes, sans qu'on puisse proposer de limites de précipitations ou de températures.

En l'absence de conditions complexantes, il se forme d'abord de la ferrihydrite qui peut évoluer ensuite en hématite. Sauf dans les régions très humides (à régime climatique équatorial, ou dans des zones légèrement déprimées), il est très fréquent que goethite et hématite coexistent dans les mêmes horizons. On peut observer également dans un même profil, à la partie supérieure, riche en la matière organique une couleur jaune (dépourvue d'hématite) alors que la partie inférieure est rouge. Il existe également, comme pour la goethite, des possibilités de substitutions de Fe par Al. Les hématites alumineuses sont en effet connues (cf. NAHON, 1976)⁽¹⁾.

La goethite peut se déshydrater en hématite [cf. réaction (4)], sous l'effet de la chaleur (voir le paragraphe 3-1). On peut également, au laboratoire⁽²⁾, par un broyage poussé faire passer la goethite à l'état d'hématite. Au laboratoire également, on peut obtenir de l'hématite par traitement d'hydroxydes ferriques par une base⁽³⁾. Généralement le maintien d'un pH très élevé favorise la goethite, tandis qu'un pH neutre ou inférieur à 10 favorise plutôt l'hématite. On sait également, en présence de sels d'aluminium, préparer de l'hématite alumineuse.

(1). Inversement, on connaît des minéraux alumineux ferrifères (la boehmite par exemple) ; (2). GOUT et FERRIER, 1972 ; (3). SCHWERTMANN, 1965.

Conclusions relatives à la formation d'hématite. Ce minéral rouge peut exister dans les sols sous forme très fine et a pu parfois être considéré comme amorphe. Il apparaît de préférence dans les régions à climat à période sèche marquée, mais coexiste très fréquemment avec la goëthite dont elle peut provenir par déshydratation.

2.9. LA MAGHEMITE.

Ce minéral est un oxyde magnétique, de formule γ Fe₂O₃, connu depuis le début du 19^{ème} siècle, mais qui a été étudié et nommé par WALKER en 1930. Ce nom résulte d'une synthèse entre *Magnétique* et *Hématite* (cf. Tab. 20-C).

Couleur. Cet oxyde est brun-rougeâtre, tandis que sa *densité* est de 4,87.

Diagramme thermique. Il présente un pic exothermique entre 600° et 800°C qui correspond à la perte des propriétés magnétiques, et à la transformation en hématite. La présence d'un pic endothermique entre 500° et 600°C est due à des impuretés (déshydroxylation de minéraux argileux).

Diagramme de diffraction X. Il présente des pics à 2,52 Å et 2,95 Å qui sont très proches de ceux de la magnétite et de l'hématite et, par conséquent, sont très difficilement utilisables pour l'identification.

Formes cristallines. La maghémite se présente au M E T sous forme de petits cubes, généralement assez mal développés, et opaques.

Analyse chimique. L'identification de la maghémite nécessite un certain nombre de déterminations :

- a. La maghémite renferme toujours du fer ferreux (4 à 15% du fer total). Ce Fe(II) peut être dissous par de l'acide sulfurique 6 N et dosé par l' α' dipyrridyle.

- b. La dissolution de la maghémite dans le D C B est moins facile que celle des produits non magnétiques. On compare le fer dissous dans l'acide chlorhydrique avec celui dissous dans le D C B. Le rapport $\frac{\text{Fe extr. HCl}}{\text{Fe extr. DCB}}$ est plus élevé avec les produits magnétiques qu'avec les produits non magnétiques. Mais d'autres minéraux, comme l'ilménite, ont un comportement analogue.

- c. La dissolution de la maghémite dans le réactif oxalique est plus rapide, sans doute en raison de la présence de Fe(II), que celle de l'hématite.

- d. La séparation de concrétions magnétiques du sol, contenant de la maghémite peut s'effectuer à l'aide d'un champ magnétique. Les concrétions non magnétiques ont une couleur et une forme tout à fait semblables et leur distinction à l'oeil est impossible. Les concrétions contenant de la maghémite sont plus denses et contiennent moins de minéraux argileux que les concrétions similaires non magnétiques.

- e. La séparation de la maghémite de la fraction argile peut être effectuée en plaçant une allonge dans l'entrefer d'un électro-aimant, Il est nécessaire de recommencer plusieurs fois l'opération (après élimination des sables qui peuvent contenir de la magnétite)⁽¹⁾.

- f. L'existence de maghémite alumineuse entraîne la présence d'aluminium dans les solutions résultant de l'attaque par D C B.

Structure de la maghémite. Celle-ci est proche de celle de la magnétite, spinelle inverse, avec 32 O et 24 Fe. Sur ces 24 Fe, 8 sont tétracoordonnés et 16 hexacoordonnés. Dans la magnétite, tous les sites sont

(1) Communications personnelles de R.M TAYLOR.

occupés, tandis que dans la maghémite, ce nombre est réduit à $21 \frac{1}{3}$. L'oxydation du Fe(II) en Fe(III) s'effectue généralement dans un certain désordre, ce qui se traduit par une modification des raies de diffraction des rayons X.

Conditions d'observation dans la nature. Bien que signalée à plusieurs reprises dans divers sols du monde, la maghémite doit être considérée comme peu fréquente. Sans doute, peut-elle être confondue avec de la magnétite (la maghémite existe dans des sols liés à des roches-mères variées surtout basiques mais pas obligatoirement à des roches riches en magnétite), et des techniques très particulières doivent être mises en oeuvre. Mais, sa présence n'apparaît pas en relation avec un type de pédogenèse particulier.

Synthèse et Genèse de la maghémite. Différentes techniques ont été proposées pour obtenir au laboratoire cet oxyde, comme : oxydation ménagée de la magnétite ; déshydratation à basse température de la lépidocrocite ; chauffage de la lépidocrocite ou de la goethite en présence de matière organique à environ 300°C .

Ces techniques ne paraissent pas représenter des conditions proches de celles du sol. En effet, il n'y a pas toujours de la magnétite ; la température de 300°C n'est pas une température du sol. Le magnétisme n'est pas une propriété résiduelle, mais une acquisition.

TAYLOR et al (1974) estiment que, dans les conditions naturelles, la présence de Fe(II) est nécessaire. La formation de maghémite peut être induite, dans les conditions de pH et de température où apparaissent la goethite ou l'hématite, simplement en réduisant l'aération du milieu et en provoquant l'apparition de petites quantités de Fe(II). Au cours des synthèses, à partir de Fe(II), une oxydation favorise la formation de maghémite plutôt que de lépidocrocite ; l'in-

termédiaire "rouille verte" est le précurseur nécessaire, mais ce produit doit être déshydraté et oxydé. Par conséquent, la maghémite est un produit quasi-accidentel lié à la présence de fer réduit soumis à une oxydation lente.

Conclusions relatives à la présence de maghémite dans les sols. Cet oxyde, doué de propriétés magnétiques, peut être observé dans la fraction fine ou les concrétions de types de sols variés, dans beaucoup de pays. Son identification nécessite la mise en oeuvre de techniques chimiques particulières. Sa présence est liée à des conditions réductrices passagères et peu importantes suivies de réoxydation.

2.10. LA MAGNETITE.

Ce minéral noir correspond à la formule Fe_3O_4 (ou Fe_2O_3 , FeO) où le fer est à la fois sous les formes ferreuse et ferrique. Il cristallise dans le système cubique ; sa densité est 5,18 ; il dévie l'aiguille aimantée.

Ce minéral est abondant dans certaines formations géologiques d'où il peut être exploité. Il est présent en moindre quantité dans les roches basiques, comme le basalte par exemple. Il est difficilement altérable dans la pédosphère et se retrouve dans la fraction sable d'où il peut être extrait par séparation magnétique.

La présence de ce minéral dans les sols rend difficile l'estimation des oxydes de fer libre car il est sensible aux réactifs utilisés comme l'oxalate d'ammonium ou le D C B⁽¹⁾. Il est préférable d'effectuer au préalable une analyse mécanique ou une séparation magnétique.

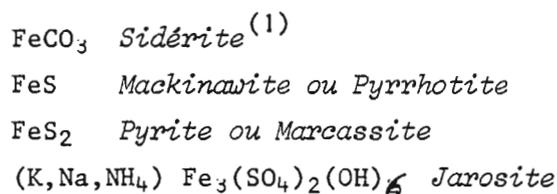
Il est difficile de savoir actuellement si la magnétite est synthétisée dans les sols. Il est certain qu'elle existe souvent en quantités importantes à l'état de résidu d'altération de roches basi-

(1). BARIL et al, 1967 ; RHOTON et al, 1981.

ques. Certains auteurs soviétiques pensent que sa genèse est possible : Le diagramme de la Figure 20-8 indique qu'en milieu fortement réducteur et alcalin, la magnétite est stable. Mais ces conditions sont-elles observées dans les sols ?

2.11. AUTRES CONSTITUANTS FERRUGINEUX DES SOLS. (cf. Chapitre 3).

D'autres constituants du sol, occasionnels ou en faible quantité peuvent être observés. Quelques-uns sont rappelés ici :



La plupart de ces constituants ne renferment que du Fer(II). Ils n'existent que dans les sols caractérisés par une réduction prolongée sinon permanente. Lorsque l'oxydation devient dominante, le Fer(II) est remplacé par du Fer (III) et ces minéraux disparaissent. Les composés soufrés seront étudiés dans le Chapitre 22.

2.12. LES MINÉRAUX ARGILEUX FERRIFÈRES.

Un grand nombre de minéraux argileux, dans les roches comme dans les sols, contiennent du fer, soit dans les couches tétraédriques, soit dans les couches octaédriques. Les premiers sont rares en tant que constituants des sols ; pendant longtemps, les minéraux argileux 1/1 de type kaolinique où une partie de l'aluminium est remplacée par du fer, ont été considérés comme absents des sols. Par contre, les seconds sont des constituants ordinaires des sols ; les minéraux argileux 2/1/1 (chlorites) ou 2/1 (vermiculites, illites, smectites et plus spécialement les nontronites), sont des minéraux que l'on considère très généralement comme formés dans les sols. Les glauconites qui sont très proches des micas et qui contiennent des teneurs élevées en fer ferreux et en potassium sont considérés comme formés dans les milieux

(1). WASA, 1965, signale la présence de sidérite sous forme de nodules blanc grisâtre à la base de sols de rizières au Japon.

marins ; mais on les observe fréquemment dans les roches-mères des sols.

La présence de Fe(III) dans les *minéraux argileux dioctaédriques* (*kaolinites*) a été envisagée depuis longtemps car dans divers sols ferrallitiques, les minéraux argileux extraits sont de couleur blanche, sans oxyde de fer libre, mais contiennent encore du fer, tandis que le rapport silice/alumine est légèrement supérieur à 2,0.

La présence de Fe(III) dans la couche octaédrique ne peut être démontrée sans la mise en oeuvre de techniques analytiques très élaborées comme la spectroscopie Mössbauer et la résonance paramagnétique des électrons. Ces techniques ont été utilisées pour étudier une halloysite de Vanuatu (Nelles Hébrides) que l'on supposait être une halloysite ferrifère⁽¹⁾. Elle s'est révélée être un interstratifié halloysite ferrifère et nontronite. Par conséquent, un certain nombre de sols tropicaux contiennent des minéraux argileux (1/1 et 2/1) ferrifères encore difficiles à identifier.

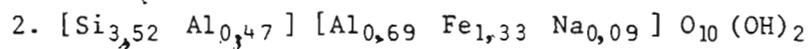
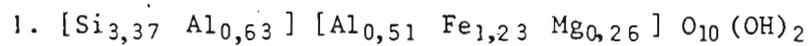
La présence de *smectites ferrifères* et plus spécialement des *beidellites*, dont le terme le plus ferrifère est la *nontronite*, est très fréquente dans divers sols de la zone intertropicale ; ces minéraux existent également en zone tempérée. Quelques analyses de beidellites sont données au tableau 20-G.

Les sols dans lesquels ils se sont formés sont des sols peu évolués (inceptisols), des vertisols ou des sols isohumiques (molli-sols). Ils résultent d'une lyse complète des minéraux contenant Si, Al, Fe, Mg, dans les roches-mères très variées, suivie de la recombinaison de ces éléments pour constituer les minéraux argileux en question, dans des conditions de drainage modéré et de pH neutre ou faiblement alcalin (cf. Chapitre 14). Mais l'abondance de beidellites ferrifères dans les sols tropicaux appelle deux questions importantes concernant leur formation et leur devenir.

La *synthèse des nontronites* a été tentée par divers chercheurs. Les travaux de HARDER⁽²⁾ montrent que des conditions réductrices ini-

(1). QUANTIN et al 1981 ; (2). HARDER, 1978.

I. NONTRONITES.



II. BEIDELLITES FERRIFERES.

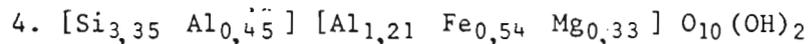
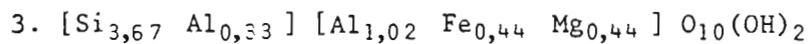
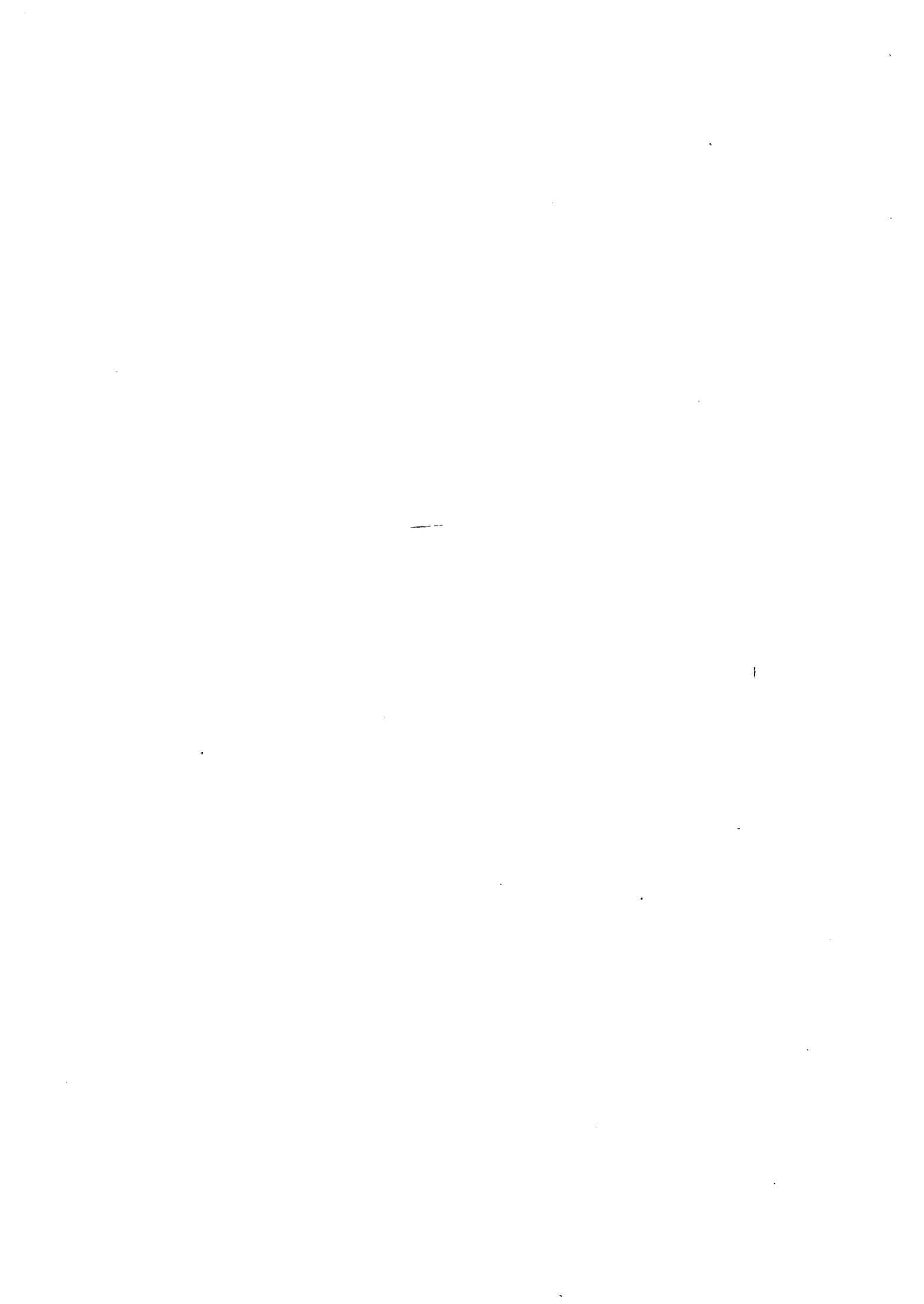


Tableau 20-C : Smectites ferrifères

1. Haute-Volta	TRAUTH et al, 1967.
2. Dubakella	VIDMAN et al, 1968.
3. Togo	TRAUTH et al, 1967.
4. Turquie	OZKAN et ROSS, 1979.



nécessaires pour que le fer participe à l'élaboration du feuillet trioctaédrique. Un pH supérieur à 7 favorise une bonne cristallisation, et il est nécessaire que la silice soit présente sous forme d'acide silicique monomère, car la polymérisation empêche la cristallisation.

L'abondance des beidellites ferrifères indique qu'une quantité importante de *fer* est *mise en réserve*⁽¹⁾. Ce fer est extrait, de manière non négligeable⁽²⁾ (30% à 40%), par les solutions réductrices utilisées pour estimer le fer libre. Les argiles ferrifères peuvent être soumises à une nouvelle pédogenèse si le climat devient plus humide ; dans ce cas ce fer est *remis en circulation*. Les sols argileux peuvent être érodés et transportés dans les bassins sédimentaires, et, au contact de solutions potassiques, transformés en illites.⁽¹⁾

2.13. EXTRACTION ET DOSAGE DU FER DES SOLS.

Ces problèmes ont été longuement traités dans le volume II (Chapitres 6, 7, 8). On ne reviendra ici que sur quelques aspects analytiques particuliers.

A. *Concentration des oxydes et hydroxydes de fer.* Elle a été effectuée avec succès par NORRISH et TAYLOR (1961) pour séparer les sesquioxydes de fer du reste du sol. La fraction < 2 μ est séparée par analyse mécanique et traitée par de l'hydroxyde de sodium 5 N à l'ébullition (2 g d'argile pour 100 ml de solution), pendant des périodes de 30 à 60 minutes. Les minéraux argileux, ainsi que les hydroxydes d'aluminium, sont dissous. Le résidu est lavé à l'eau, puis avec de l'acide chlorhydrique 0,5 N. On sèche à l'alcool. Les sesquioxydes, ainsi concentrés, peuvent être étudiés par les méthodes chimiques et physiques avec le minimum d'interférences avec les autres constituants (minéraux argileux ou quartz) souvent très abondants.

(1). TRAUTH, PAQUET, LUCAS, MILLOT, 1967 ; (2). SEGALIN et al, 1972.

Les diagrammes X, obtenus sur des produits ferrugineux concentrés de cette manière, permettent une estimation quantitative par planimétrie des pics. L'orientation préférentielle est combattue en pressant l'échantillon sur du papier filtre pour créer une microtopographie accidentée. Pour la goethite, il faut choisir le pic à 2,68 Å (en l'absence d'hématite), ou alors le pic à 4,16 Å. Pour la lépidocrocite, on choisit celui à 3,38 Å, mais il y a risque de confusion avec la goethite. La présence d'aluminium dans la goethite déplace le pic III (2,45 Å) ; plus il y a d'aluminium, plus ce dernier se rapproche de celui du diaspre à 2,23 Å.

B. Extraction du sol total par le dithionite de sodium.

α. L'action du dithionite de sodium sur le sol total est pratiquée en série dans un grand nombre de laboratoires. Les minéraux primaires silicatés ne sont que peu attaqués, à l'exception de la biotite et de l'augite. La magnétite l'est très peu, tandis qu'elle l'est très fortement par le réactif à l'oxalate et ultraviolet (DE ENDREDY, cf. Chapitre 8). Les minéraux argileux sont également attaqués (SEGALEN et al, 1972).

Tous les réactifs au dithionite ne sont pas équivalents. Il semble que le D C B soit 3 fois plus efficace que le dithionite seul. En effet, l'ion citrate est considéré comme un dissolvant de l'aluminium ; il peut agir avec succès sur les goethites alumineuses, mais l'aluminium peut être extrait, en même temps, d'autres produits comme les minéraux argileux.

β. Lorsqu'un sol est très riche en oxydes ou hydroxydes libres de fer, les techniques en usage dans les laboratoires sont en défaut. Lorsqu'un oxydisol dérivé de péridotites contenant plus de 50% de Fe_2O_3 est traité par les méthodes habituelles on ne peut guère extraire plus de 30% des oxydes présents (SEGALEN et al, 1981). Une

attaque par un réactif énergétique (comme le triacide) permet alors une meilleure estimation des oxydes de fer libres.

Le dosage de l'aluminium extrait par le dithionite est effectué généralement en même temps que celui du fer. Il doit être interprété avec précaution⁽¹⁾. Il peut, certes, provenir de goethites ou hématites alumineuses ; mais avec une extraction incomplète. Cet aluminium est également extrait par l'action du citrate du D C B sur les minéraux argileux, et plus spécialement des minéraux 2/1. Il ne s'agit donc pas d'aluminium libre et cette appellation est tout à fait impropre.

Il est utile également de se rappeler que le dithionite peut attaquer divers minéraux argileux 2/1 ferrifères et que, par conséquent, ce traitement peut donner des résultats par excès à la fois en Al et Fe (HALDANE, 1956 ; SEGALEN et al, 1972).

La présence de fer ferreux peut modifier les conditions de l'analyse. Il est toujours souhaitable, lorsqu'on soupçonne sa présence, de le rechercher en traitant le sol par de l'acide sulfurique 5 N et de le doser avec de l' α ' dipyrridyle.

Les oxydes libres contenant Fe(II) sont beaucoup plus facilement dissous dans l'oxalate d'ammonium que dans le D C B. Le dosage des formes amorphes par l'oxalate d'ammonium peut être faussé chaque fois que du Fer (II) est présent (maghémite, magnétite, sidérite, pyrite et peut-être encore d'autres formes).

Le problème de l'extraction des oxydes de fer libre est donc un problème délicat, qui ne devrait pas toujours être résolu par des dosages de série. Chaque échantillon présente des caractéristiques particulières, à savoir : présence ou non de minéraux argileux 2/1, présence ou non de Fe(II) etc, qui devraient être connues avant la mise en oeuvre d'une technique d'extraction et permettraient d'interpréter le mieux possible les résultats.

(1). cf. à ce sujet JUO, MOORMANN et MADNAKOR, 1974 qui s'interrogent également sur l'interprétation à donner de l'aluminium ainsi extrait.

C. L'appréciation des formes ^{amorphes} produits du sol pose également des problèmes. Il devient de plus en plus difficile de décider si l'on a affaire à une forme véritablement amorphe ou à une forme mal cristallisée. Pourtant cette appréciation est importante dans les études de pédogenèse ou pour les problèmes d'addition de phosphates, par exemple.

Lorsque des produits réputés amorphes existent en abondance, comme dans certains "gisements" de ferrihydrite, qui ne sont d'ailleurs pas vraiment des sols, on a pu reconnaître des caractères propres aux produits cristallisés et ils sont maintenant officiellement considérés comme tels. Mais, le plus souvent, ils sont présents en faible quantité et, de ce fait, sont "manqués" par les moyens de détection usuels comme les rayons X. On les qualifie alors pour plus de sûreté d'*amorphes aux rayons X*. Si l'on veut aller plus loin, il faut faire appel à des techniques plus performantes, comme la spectrographie Mössbauer (1) encore peu répandue dans les laboratoires d'analyse et fort coûteuse. L'application de ces techniques aux sols est appelée à restreindre singulièrement l'importance des produits amorphes proprement dits. Il faudrait parler soit de fraction extractible à tel réactif (oxalate d'ammonium ou acide chlorhydrique à telle concentration), soit de produits faiblement ou mal cristallisés.

Le dosage du fer peut être effectué à l'aide d'une gamme de techniques particulièrement vaste. Le choix dépend de la quantité de fer présent dans les échantillons, ou dans les solutions d'extraction ; il dépend également de la précision recherchée ; enfin, il dépend de l'appareillage et de la compétence de ses utilisateurs (cf. Chapitre 8).

En conclusion, la connaissance des oxydes de fer libre du sol ne manque pas de susciter des problèmes analytiques dont quelques-uns ont été évoqués dans les pages qui précèdent ainsi que dans le chapitre 8. Très souvent, le comportement des sols est différent et dépend de

(1). QUANTIN et LAMOUREUX, 1974 ; LAMOUREUX et al, 1977.

l'abondance, de la nature des constituants, de leur degré de cristallinité, de la présence (ou l'absence) de fer ferreux etc. Mais, il n'en reste pas moins que les formes de fer du sol sont un des éléments les plus importants dont l'on dispose pour les caractériser, les classer et en apprécier les possibilités d'utilisation (cf. parag. 5.3).

2.14. LE FER ET LA COULEUR DES SOLS.

Il est très souvent fait appel à la *couleur* pour caractériser, voire classer, un sol à un niveau taxonomique donné. La dénomination de la couleur s'effectue grâce au code Munsell universellement adopté. Les matières colorantes les plus efficaces du sol sont d'une part les matières organiques qui lui donnent des couleurs noires ou contribuent à l'apparition de teintes foncées surtout à la partie supérieure des pédons et divers produits minéraux dont les oxydes et hydroxydes de fer.

Il est utile de rappeler que des *teintes noires* peuvent être également données aux sols par des bioxydes de manganèse, du graphite, ou (exceptionnellement) par du sulfure de molybdène ; en conditions réductrices, des sulfures de fer colorent également le sol en noir.

Les *couleurs vertes* sont dues, en conditions oxydantes, à la présence de produits nickelifères (minéraux argileux) ; mais ceux-ci sont limités à certaines roches (péridotites minéralisées). Elles peuvent être encore dues à la présence de serpentinites au voisinage des mêmes péridotites [minéraux argileux 1/1 à magnésium et fer (II)].

Les *couleurs vertes* (et/ou bleutées) en conditions réductrices sont dues à la présence de produits ferreux. On verra ultérieurement que les conditions de stabilité de l'hydroxyde se rencontrent rarement dans les sols. Par contre, il s'agit toujours de produits ferroso-ferriques éminemment instables où la couleur grise ou verdâtre est rapidement remplacée par une couleur brune ou rougeâtre et où la réaction

du fer ferreux disparaît en très peu de temps. Ces produits sont des hydroxydes mixtes de formule difficile à préciser. Il peut exister également des carbonates complexes ou bien encore des phosphates ferreux (comme la vivianite) dont la durée (à l'état ferreux) est très brève, dès que le produit est exposé à l'air.

La *coloration orangée* est due essentiellement à la lépidocrocite. Elle est plutôt rare ; et malgré sa présence dans les sols de divers pays du monde, on l'identifie plutôt par son spectre de diffraction X que par sa couleur propre.

La *coloration jaune* (ou brun-jaune ou brun) est due essentiellement à la goethite (Fig.20-3A). C'est le cas de nombreux sols des régions tempérées et intertropicales⁽¹⁾. Dans divers cas, la couleur jaune-brun de la goethite est modifiée par la présence de matières organiques. C'est ainsi qu'un "sol brun" peut être un sol avec très peu de goethite, ou au contraire avec des teneurs appréciables en cet hydroxyde. C'est le cas, par exemple, des "sols bruns eutrophes" de la zone soudanienne de l'Afrique de l'Ouest⁽²⁾ ou bien des "sols bruns" du Liban⁽³⁾ ou des "sols bruns ferrallitiques" de Madagascar⁽⁴⁾.

La *coloration rouge* du sol apparaît due essentiellement à l'hématite (Fig.20-3B). Cet oxyde est souvent présent en faible quantité et sous des formes mal cristallisées, ce qui fait que l'identification par les moyens habituels est mal aisée. Cette coloration a été attribuée parfois à des produits amorphes pour cette raison⁽⁵⁾ ; mais de nombreux travaux⁽⁶⁾ ont montré que cette coloration rouge est due essentiellement à l'hématite fine ou en très faible quantité assimilable à des formes amorphes.

(1). C'est le cas par exemple, des sols ferrallitiques jaunes qui doivent leur couleur à la goethite (VOLKOFF, 1978) ; (2). KALOGA et THOMANN, 1971 ; (3). LAMOUREUX et SEGALEN, 1969 ; (4). SEGALEN, 1968, 1972 ; (5). SEGALEN, 1969 ; LAMOUREUX et SEGALEN, 1969 ; (6). SCHWERTMANN, 1966 ; ESWARAN et SYS, 1970 ; SCHWERTMANN, SCHULZE, 1980.

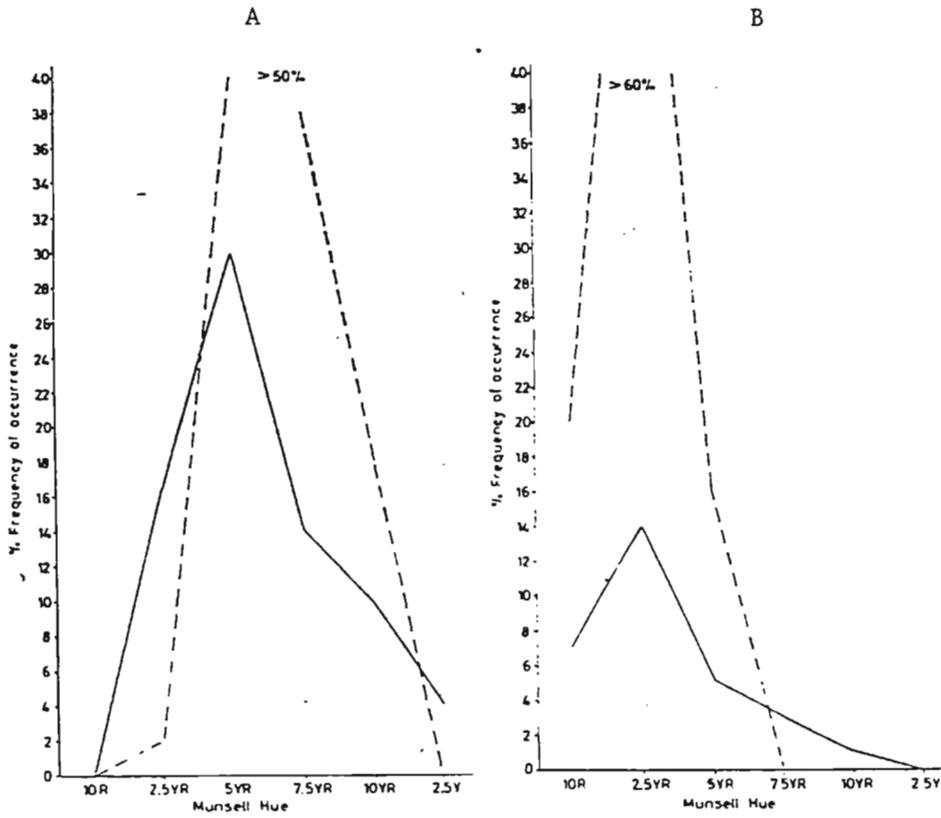


Fig.20-3 : Distribution fréquentielle de la goethite (A) et l'hématite (B) suivant leur teinte Munsell SCHWERTMANN, 1966.

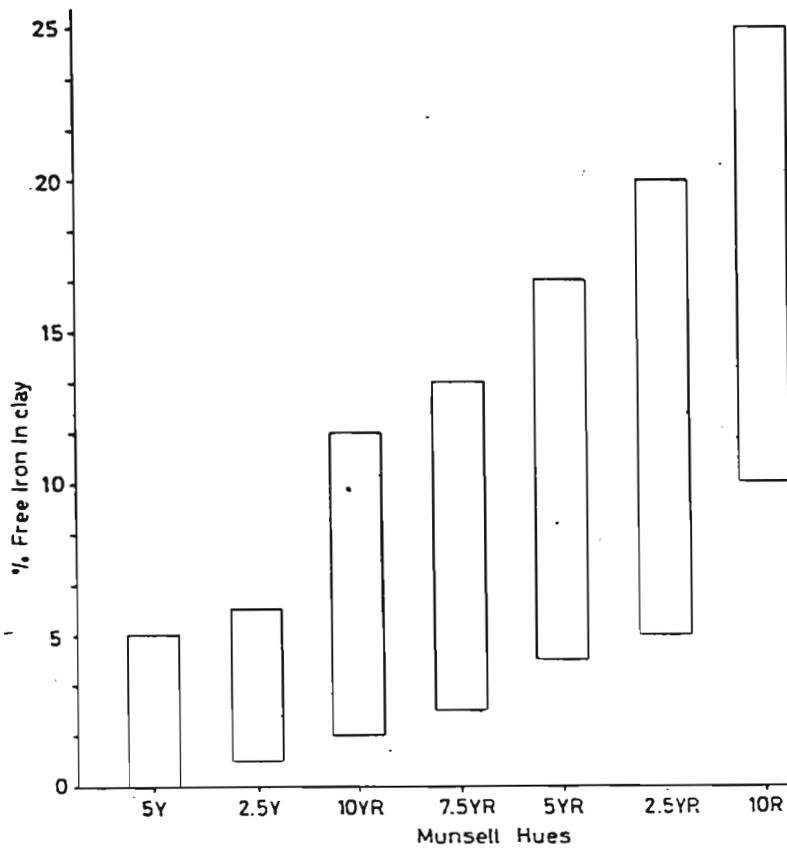


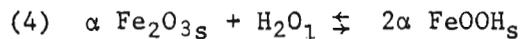
Fig.20-4 : Relations entre les couleurs du sol et les teneurs en fer libre dans l'argile (les rectangles montrent la proportion de "value" obtenue).
ESWARAN et SYS, 1970.

La présence d'hématite camoufle toujours celle de goethite. Même de fortes quantités de goethite et de faibles teneurs en hématite, sans autre produit ferrugineux, aboutissent à une coloration rouge du sol.

Si les relations entre les couleurs du sol et la nature des constituants ferrugineux paraît convenablement établies, il est au contraire très hasardeux de vouloir lier une couleur à une teneur en oxydes de fer libre. Malgré la figure 20-4, de faibles teneurs en hématite peuvent donner des couleurs vives, alors que de fortes teneurs en goethite peuvent ne correspondre qu'à des couleurs ternes. Aussi, la sagesse voudrait que l'on n'utilise pas la couleur seule à un haut niveau de classification et que la référence aux produits ferrugineux s'appuie aussi sur les déterminations précises des constituants et de leur quantité.

Diverses études⁽¹⁾ sur des sédiments peu profonds ou sur des sols enterrés ont montré que leur couleur était ~~le~~ plus souvent rouge que jaune. La couleur rouge est due à l'hématite et la jaune-brun à la goethite. La question majeure est de savoir si la goethite peut se transformer à basse température, par déshydratation, en hématite. Dans ce cas, l'utilisation de la couleur rouge comme un indice d'aridité n'a guère de valeur.

Les mesures de ΔG_r° de la réaction (cf. paragraphe 3.1.)



montrent que les résultats sont toujours faibles, mais positifs ; par conséquent avec le temps, la goethite doit évoluer, bien que lentement, en hématite.

Il en résulte que, à l'échelle géologique, la goethite n'est qu'un intermédiaire métastable, qui doit disparaître, peu à peu, au profit de l'hématite. Les couleurs rouges des sédiments ou des sols enterrés ne peuvent donc plus être attribués seulement à des climats arides. Ceux-ci facilitent, par leur période sèche prolongée, la déshydratation

(1). BERNER, 1969 ; FISCHER, 1963 ; SCHELLMANN, 1959 ; WALKER, 1967, 1968.

des hydroxydes ; mais avec le temps, tous les sédiments ou sols enterrés, dans la mesure où ils sont suffisamment perméables pour perdre l'eau de constitution de la goethite, se rubéfieront, au cours de la diagenèse.

En pédologie, la rubéfaction des sols est un phénomène banal lié aux possibilités de déshydratation ^{des hydroxydes} /des sols, en relation avec divers facteurs susceptibles d'influencer l'équilibre comme le pH ou les impuretés (silice, calcium, matière organique en particulier). Cette rubéfaction a lieu chaque fois que la longueur de la saison sèche permet le départ de l'eau dans la réaction (4). Mais des conditions arides ou semi-arides ne sont pas indispensables ; un temps suffisamment long permet la formation d'hématite aux dépens de la goethite. PYE⁽¹⁾ montre que le temps de rubéfaction de dunes est de 10^5 à 10^6 ans en climat sec, mais seulement de 10^3 à 10^4 en climat tropical humide.

2.15. LA CHARGE DES OXYDES ET HYDROXYDES DE FER.

Celle-ci a fait l'objet de développements importants dans le chapitre 12. On n'y reviendra ici que très brièvement⁽²⁾.

Au contraire des minéraux argileux où les charges sont dues à la substitution isomorphe d'ions de valence différente, elles proviennent ici de ruptures sur les bords des cristaux. Des substitutions peuvent également exister, mais elles sont négligeables. La charge nette de surface est en relation avec celle qui dépend du pH.

En général, aucun atome d'O ne subsiste à la surface des oxydes ; si, au voisinage, existe de l'eau sous forme liquide ou gazeuse, il est alors remplacé par OH, alors que les oxygènes à l'intérieur du réseau sont partagés par plusieurs Fe(III) . Une réaction avec les H^+ et OH^- provenant de la dissociation de l'eau, se traduit par une surface complètement hydroxylée, même s'il n'y a pas de OH dans le réseau (cf. Fig.12-1). Les charges se développent sur cette surface par

(1). PYE, 1981 : "Les conditions climatiques permettent sans aucun doute la rubéfaction à la fois dans les tropiques arides et humides, mais toutes choses égales par ailleurs, le temps nécessaire dans le premier cas est plus long que dans le second..." ; (2). Se référer aux travaux de PARKS et de BRUYN, 1962 ; PIERI, 1977 (Chapitre 12).

adsorption de H^+ ou de OH^- ; on peut considérer qu'elle fonctionne comme un acide de Brönsted. L'adsorption ou désorption de H^+ ou OH^- sont surtout responsables de la formation de la charge et les ions précédents sont les ions déterminant le potentiel ; et un potentiel Ψ_0 apparaît pour contrebalancer cette charge. Le pH pour lequel, en l'absence d'adsorption spécifique, la surface n'a pas de charge nette est le point isoélectrique P I E. Le pH pour lequel la charge de surface est nulle est le point de charge zéro ou P C Z. Pour cette valeur, les A E C et C E C sont égales et à leur valeur minimale. Les valeurs de P C Z pour un certain nombre de constituants ferrugineux ont été données au chapitre 12. On rappelle qu'elles sont de l'ordre de 7 à 8, pour des minéraux purs. Il va de soi que les substitutions de Fe par Al, ou d'autres métaux sont susceptibles d'y apporter des modifications sensibles.

3. LA STABILITE DES CONSTITUANTS FERRUGINEUX DES SOLS.

La possibilité pour les composés du fer de passer en solution, de quelque manière que ce soit, constitue un des préalables à toute migration de cet élément. Il est donc nécessaire d'envisager toutes les éventualités. Afin de faciliter cette étude, on rappellera brièvement les données thermodynamiques et physico-chimiques indispensables. On abordera, ensuite, le problème de la solubilité des constituants dans l'eau et diverses solutions, l'influence des variations du potentiel redox et celle des substances organiques.

3.1. RAPPEL DE QUELQUES NOTIONS DE THERMODYNAMIQUE.

La stabilité relative des constituants ferrugineux du sol peut être appréciée par l'intermédiaire des *énergies libres standard de formation*⁽¹⁾. Diverses réactions sont possibles entre les constituants et l'on peut calculer, à partir des valeurs précédentes, les *énergies libres standard de réaction*. Si la valeur obtenue, exprimée en KCal, est *positive*, cela signifie que les *réactifs* sont les plus stables ; si la valeur est *négative*, les *produits* sont les plus stables. Tous les calculs sont effectués en écrivant les équations en considérant les *réactifs* à *gauche* et les *produits* à *droite* et en retranchant les énergies libres de formation des produits de celles des réactifs.

L'utilisation de ces énergies libres peut être appliquée à la résolution d'un certain nombre de problèmes dans la mesure où l'on dispose des valeurs nécessaires et où l'on soit à même de choisir entre les valeurs de ΔG_f° de produits ferrugineux proposées par divers auteurs (Tableau 20-H pour ΔG_f° et Tableau 20-J pour Kps).

(1). Pour davantage de précision, se reporter à l'Introduction de la III^e Partie. Les valeurs proposées par divers auteurs pour les ions et constituants ferrugineux sont présentées au Tableau 20-H.

Produit	P	L	GC	RW	Me	M.al	Be
H ₂ O _l			-56,7	-56,7			
Fe ³⁺ aq			-2,5	-2,5	-3,7		
Fe ²⁺ aq			-20,3	-20,3	-21,5		
OH ⁻ aq			-37,6				
Fe(OH) ²⁺ aq			-55,9		-57,5		
Fe(OH) ₂ ⁺ aq	-115,6		-106,2		-109,3		
Fe(OH) ₃ ^{am} s		-166,0	-166,0				
Ferrihydrites			-166,5				
α Fe ₂ O ₃ s			-177,1	-177,7			
γ Fe ₂ O ₃ s			-163,6				
α FeOOH s						-117,0	-116,7
γ FeOOH s					-112,3	-114,0	
Fe(OH) ₂ ^{am} s			-115,6				-115,6
FeO s				-60,1	-58,4		
Fe ₃ O ₄ s			-242,4	-243,1	-242,4		
Fe(OH) ₄ ⁻ aq					-201,2		
Fe(OH) ₈ s	-451,2						

Tableau 20-H : Valeurs de l'énergie libre standard de formation de divers produits ferrugineux en Kcal mole⁻¹.

Sources : P PONNAMPERUMA et al, 1967 ; L LATIMER, 1952 ; G C GARRELS et CHRIST, 1965 ; R W ROBIE et WALBAUM, 1968 ; Me MELNICK (cité par NAHON 1974) ; Be BERNER, 1969 ; M.al MOHR et al 1972.

Réaction	Estimation de ΔG_r d'après :	
	MOHR et al	NAHON
γ FeOOH \rightleftharpoons α FeOOH	-3,7	-3,4
Fe(OH) _{3am} \rightleftharpoons γ FeOOH+H ₂ O		-2,5
Fe(OH) _{3am} \rightleftharpoons α FeOOH+H ₂ O	-8,4	-7,4
2 Fe(OH) _{3am} \rightleftharpoons α Fe ₂ O ₃ +3H ₂ O	-15,8	-15,2
2 γ FeOOH \rightleftharpoons γ Fe ₂ O ₃ +H ₂ O		-8,3
2 γ FeOOH \rightleftharpoons α Fe ₂ O ₃ +H ₂ O	-1,0	

Tableau 20-I : Estimation de ΔG_r en Kcal pour un certain nombre de réactions où interviennent des produits ferrugineux. Dans toutes ces réactions, les oxydes et hydroxydes de droite sont plus stables que les hydroxydes de gauche.

Sources : MOHR et al, 1972 ; NAHON, 1974.

Produit	Valeur de Kps	Auteurs
Fe(OH) ₂	2,4 . 10 ⁻¹⁴	ARDEN
Fe ₃ (OH) ₈	6,4 . 10 ⁻¹⁸	ARDEN
Fe(OH) _{3am}	10 ⁻³⁴ à 10 ^{-38,6}	PA HO HSU .
Ferrihydrite	10 ⁻³⁷ à 10 ^{-39,4}	BOHN, SCHWERTMANN
γ FeOOH	10 ^{-40,6} à 10 ^{-42,5}	Divers
α FeOOH	10 ⁻⁴³ à 10 ⁻⁴⁴	Divers
γ Fe ₂ O ₃	10 ⁻⁴⁰	Divers
α Fe ₂ O ₃	10 ^{-42,2} à 10 ^{-43,3}	Divers

Tableau 20-J : Valeurs des produits de solubilité K_{ps} de divers constituants ferrugineux

La valeur de ΔG_r° ainsi calculée à partir de celle de ΔG_f° est portée :

- dans l'équation

$$\Delta G_r^\circ = -1,364 \log K_e$$

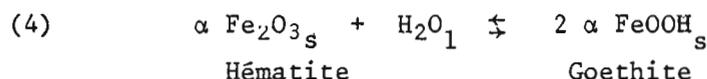
où K_e est fourni par l'application de la loi d'action de masse.

- ou bien dans l'équation

$$E_0 = - \frac{\Delta G_r^\circ}{nF}$$

qui permettent d'établir un certain nombre de relations entre l'activité des ions Fe^{3+} ou Fe^{2+} et le pH ou une pression partielle, d'une part, et ces mêmes valeurs et le potentiel d'oxydo-réduction, d'autre part.

a). Quel est, parmi plusieurs oxydes ou hydroxydes de fer, *le plus stable* dans les sols ? On s'est déjà posé cette question à propos de l'hématite et de la goethite. On peut calculer l'énergie libre standard de réaction à l'aide de l'équation (4).



pour laquelle :

$$\Delta G_r^\circ = \Delta G_f^\circ (\text{goethite}) - [\Delta G_f^\circ (\text{hématite}) + \Delta G_f^\circ (\text{eau})]$$

La plupart des auteurs trouvent des valeurs, exprimées en KCal, qui vont de + 0,2 à + 1,0 ; ce qui est faveur d'une stabilité plus grande pour l'hématite que la goethite. Toutefois, ces valeurs sont faibles et peu différentes de zéro, ce qui indique que l'on est proche de l'équilibre et qu'une variation modérée d'énergie est susceptible de modifier le sens de l'équation (4).

FERRIER, LANGMUIR et al⁽¹⁾ ont montré l'importance de la dimension des particules. Pour des dimensions supérieures à 760 \AA , la

(1). FERRIER, 1966 ; LANGMUIR et WHITTMORE, 1972.

goethite est plus stable que l'hématite ; pour des dimensions plus faibles, c'est l'inverse qui se produit. Or dans la nature, on trouve des particules de goethite de 100 à 200 Å. L'influence du drainage, de la température doivent être prise en compte ; de même, celle des ions Ca^{2+} et Mg^{2+} . TAYLOR et al⁽¹⁾ ont montré que les sols dérivés de roches basiques, riches en alcalino-terreux, paraissent plus favorables à l'hématite qu'à la goethite (même en milieu équatorial où la goethite prédomine dans les sols dérivés d'autres roches).

La transformation d'hématite en goethite apparaît donc possible dans certaines conditions, comme la présence de matière organique susceptible de dissoudre l'hématite (SCHWERTMANN), 1971), ou bien la présence de gros cristaux d'hématite initiaux, comme cela est le cas pour les itabirites au Brésil (MELFI et al, 1976). En présence de grandes quantités d'eau et sans période sèche, la goethite paraît toujours devoir l'emporter dans les sols. C'est une idée du même type qu'a soutenue LAMOUREUX, 1968, 1969, lorsqu'il se réfère aux sols "hydratés".

Mais, en raison des faibles valeurs de ΔG_r° , il est certain que le facteur temps doit avoir de l'importance. S'il est suffisamment long, tous les autres perdent de leur influence et la transformation s'effectue inexorablement vers l'hématite.

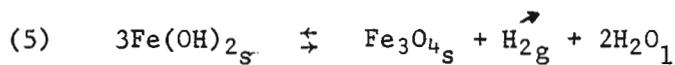
D'autres réactions d'équilibre entre oxydes et hydroxydes de fer sont présentées dans le tableau 20-I. Les estimations de ΔG_r° ont été obtenues à l'aide des valeurs de ΔG_f° de deux groupes d'auteurs ; elles divergent parfois, mais indiquent toutes que la réaction se déplace de la gauche vers la droite. L'ordre de stabilité des constituants s'établir donc comme suit :

Hématite plus stable que goethite, plus stable que lépidocrocite, plus stable que hydroxyde amorphe.

(1). TAYLOR et GRADEY, 1967.

L'évolution normale des sols devrait donc tendre à faire disparaître les derniers au profit des premiers. Mais, des causes particulières, telles que la présence d'impuretés comme la silice, ou la matière organique, peuvent empêcher ou retarder cette évolution.

b). Comment *estimer* la *pression partielle* d'un gaz formé au cours d'une réaction comme, par exemple, la transformation d'hydroxyde ferreux en magnétite (5) ?



Le calcul de $\Delta G_{\text{T}}^{\circ}$ donne $-9,7$ KCal. Par conséquent, dans les conditions standard, l'hydroxyde ferreux se décompose en magnétite et eau, avec dégagement d'hydrogène gazeux.

L'application de la loi d'action de masse à cette réaction donne :

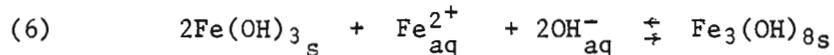
$$K_e = [\text{H}_2]$$

$$\text{d'où } \log K_e = \frac{-9,7}{-1,364} = +7,1$$

La pression partielle d'hydrogène $P(\text{H}_2)$ est donc de

$$10^{-7,1} \text{ atm à } 25^{\circ}\text{C}$$

c). Comment *estimer* la *valeur* de $\Delta G_{\text{F}}^{\circ}$ d'un corps à partir de celles d'autres substances qui interviennent dans la réaction de formation ? Soit, par exemple à déterminer $\Delta G_{\text{F}}^{\circ}$ pour $\text{Fe}_3(\text{OH})_8$. Ce produit apparaît dans la réaction (6).



Le calcul de $\Delta G_{\text{T}}^{\circ}$ pour cette réaction donne avec $\Delta G_{\text{F}}^{\circ}[\text{Fe}_3(\text{OH})_8]=X$

$$\Delta G_{\text{T}}^{\circ} = X - [2.(-166,0) + (-20,3) + 2.(-37,6)]$$

$$= X + 427,5$$

La loi d'action de masse appliquée à l'équation (6) donne :

$$K_e = \frac{1}{[\text{Fe}^{2+}][\text{OH}^-]^2} = \frac{1}{K} = \frac{1}{10^{-17,56}} \quad (1)$$

$$\text{D'où } \Delta G_r^\circ = X + 427,5 = -1,364 \cdot 17,56 = -24,0$$

$$\text{et } \Delta G_f^\circ = -451,5 \text{ KCal à } 20^\circ\text{C}$$

$$\text{Après correction pour } 25^\circ\text{C, } \Delta G_f^\circ = -451,2 \text{ KCal}$$

Ces trois exemples, appliqués à des produits ferrugineux du sol, montrent comment utiliser les données thermodynamiques pour obtenir des informations sur la stabilité relative des oxydes et hydroxydes, la pression partielle d'un gaz ou la valeur de ΔG_f° lorsque celle-ci n'est pas connue.

3.2. DISSOLUTION DES OXYDES ET HYDROXYDES.

Un très grand nombre de sols contiennent des quantités variables d'oxydes et hydroxydes de fer. De nombreuses observations faites sur des profils, depuis le cercle polaire jusqu'à l'équateur montrent qu'à l'évidence, dans de nombreux cas, ce fer "*bouge*". Il est utile d'apprécier comment ce fer peut en effet se déplacer, se rassembler, se concentrer en certains horizons particuliers, ou au contraire quitter, parfois en quasi-totalité, un ou plusieurs horizons. Pour cela, la connaissance des possibilités de dissolution des produits ferrugineux est essentielle.

L'on examinera, d'abord, les possibilités de dissolution des oxydes et hydroxydes dans les conditions d'aérobiose, dans l'eau pure ou dans diverses solutions acides, ou alcalines. Puis, celles des composés ferrugineux en anaérobiose, lorsque les conditions d'oxydo-

(1). ARDEN, 1950 ; la valeur de K correspond à une température de 20°C .

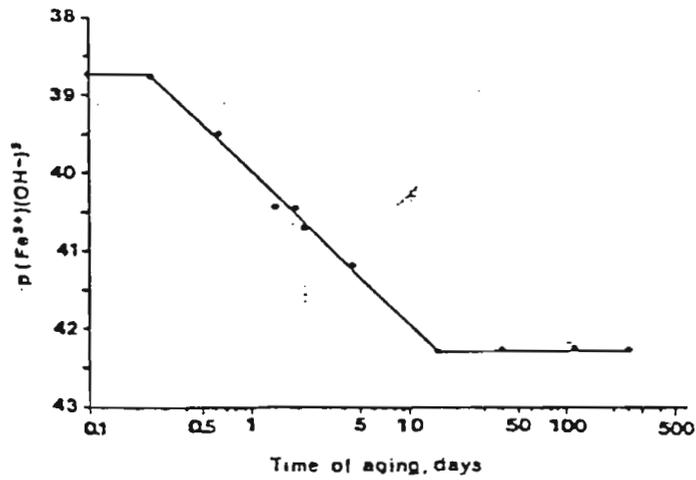


Fig.20-5 : Changement du produit $(\text{Fe}^{3+})(\text{OH}^-)^3$ d'une solution 0,1 M de $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ pendant un vieillissement prolongé. PA HO HSU et WANG, 1980.

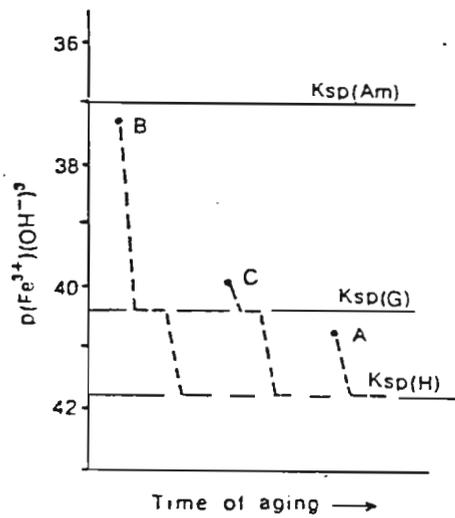


Fig.20-6 : Effet du produit $(\text{Fe}^{3+})(\text{OH}^-)^3$ de la solution initiale sur le développement de la goethite, de l'hématite et de l'hydroxyde amorphe de Fe_3^+ . PA HO HSU et WANG, 1980.

réduction changent. Elles agissent d'abord sur les ions et se traduisent par des changements de valence. Ce n'était pas le cas jusqu'à présent pour aucun des éléments examinés (Na^+ , K^+ , Mg^{++} , Ca^{++} , Si^{4+} et Al^{3+}).

Enfin, on examinera les possibilités de dissolution par des substances organiques.

A. Dissolution des oxydes et hydroxydes dans l'eau pure.

La dissolution d'un corps dans l'eau pure a été examinée au chapitre 10. Le mode de calcul du produit de solubilité a été appliqué à l'hydroxyde ferrique fraîchement précipité. Si l'on prend une valeur de K_{ps} de 10^{-36} , on obtient une valeur de solubilité pour l'hydroxyde de $0,47 \cdot 10^{-7} \text{ g. l}^{-1}$, ou exprimée en g. l^{-1} de Fe^{3+} , $0,24 \cdot 10^{-7}$ (chiffre ^{du même ordre que} ~~très proche de~~ celui indiqué par LEPRUN⁽¹⁾). Le tableau 20-J donne les valeurs fournies par divers auteurs pour les oxydes et hydroxydes de fer. Cet ensemble de résultats indique que l'hydroxyde le plus soluble est l'hydroxyde ferreux et que les produits cristallisés le sont nettement moins que les produits amorphes. Les Figures 20-5 et 6 montrent que, par un vieillissement assez rapide, on passe du K_{ps} des produits amorphes fraîchement précipités à celui des hydroxydes ou oxydes cristallisés.

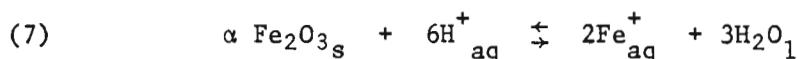
D'après cet ensemble de valeurs, il est clair que la solubilité des oxydes et hydroxydes dans l'eau pure est extrêmement limitée et qu'il n'y a pas à attendre qu'elle puisse, à elle seule, permettre la mise en mouvement de quantités appréciables d'oxydes de fer. Par contre, dès que des ions H^+ sont présents, les choses sont fort différentes.

(1). LEPRUN, 1979. Pour le même calcul, appliqué à la goethite ($K_{ps} = 10^{-43}$), on obtient une solubilité en goethite de $0,67 \cdot 10^{-9} \text{ g l}^{-1}$, ou exprimée en Fe^{3+} de $0,44 \cdot 10^{-9} \text{ g l}^{-1}$.

B. *Dissolution des oxydes et hydroxydes dans les solutions acides.*

Pour évaluer la solubilité des oxydes et hydroxydes dans les solutions acides, on part de l'équation de dissolution d'un constituant donné sous l'influence d'ions H^+ . On examine ainsi successivement la dissolution de l'hématite, de la goethite, de la lépidocrocite et des hydroxydes amorphes ferrique et ferreux.

Dissolution de l'hématite.



Calcul de l'énergie libre de réaction :

$$\begin{aligned} \Delta G_r^\circ &= 3(-56,7) + 2(-2,5) - [(-177,7) - 0] \\ &= +2,6 \text{ KCal.} \end{aligned}$$

$$\log K_e = \frac{+2,6}{-1,364} = -1,9$$

Application de la loi d'action de masse :

$$K_e = \frac{[\text{Fe}^{3+}]^2}{[\text{H}^+]^6}$$

$$\text{d'où l'on tire } \frac{1}{2} \log K_e = \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{H}^+]^3}$$

$$\text{et } \log [\text{Fe}^{3+}] = -3\text{pH} - 0,95$$

Dissolution de la goethite.



Calcul de l'énergie libre de réaction :

$$G_r^\circ = 2(-56,7) + (-2,5) - [(-116,7) - 0] = 0,8 \text{ KCal}$$

$$\log K_e = \frac{+0,8}{-1,364} = -0,6$$

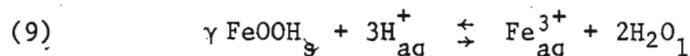
Application de la loi d'action de masse :

$$K_e = \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{H}^+]^3}$$

$$\text{d'où } \log K_e = \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{H}^+]^3}$$

$$\text{et } \log [\text{Fe}^{3+}] = -3\text{pH} - 0,6$$

Dissolution de la lépidocrocite.



Calcul de l'énergie libre de réaction :

$$\begin{aligned} \Delta G_r^\circ &= 2(-56,7) + (-2,5) - [(-112,3) + 0] \\ &= -3,6 \text{ KCal} \end{aligned}$$

$$\log K_e = \frac{-3,6}{-1,364} = +2,6$$

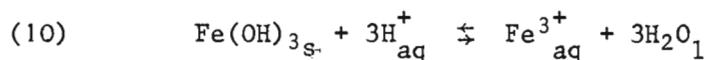
Application de la loi d'action de masse :

$$K_e = \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{H}^+]^3}$$

$$\text{d'où } \log K_e = \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{H}^+]^3}$$

$$\text{et } \log [\text{Fe}^{3+}] = -3\text{pH} + 2,6$$

Dissolution de l'hydroxyde amorphe ferrique.



Calcul de l'énergie libre de réaction :

$$\Delta G_r^\circ = 3(-56,7) + (-2,5) - [(-166,0) + 0]$$

$$\Delta G_r^\circ = -6,6 \text{ KCal}$$

$$\text{d'où } \log K_e = \frac{-6,6}{-1,364} = +4,8$$

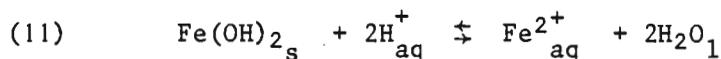
Application de la loi d'action de masse :

$$K_e = \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{H}^+]^3}$$

$$\text{et } \log K_e = \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{H}^+]^3} = 4,8$$

$$\text{d'où l'on tire : } \log [\text{Fe}^{3+}] = -3\text{pH} + 4,8$$

Dissolution de l'hydroxyde amorphe ferreux.



Calcul de l'énergie libre de réaction :

$$\Delta G_{\text{r}}^{\circ} = 2(-56,7) + (-20,3) - [(-115,6) - 0] =$$

$$\Delta G_{\text{r}}^{\circ} = -18,1 \text{ KCal}$$

$$\text{d'où } \log K_e = \frac{-18,1}{-1,364} = 13,2$$

Application de la loi d'action de masse :

$$K_e = \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{H}^+]^2}$$

$$\log K_e = \log \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{H}^+]^2} = 13,2$$

$$\text{d'où l'on tire : } \log [\text{Fe}^{2+}] = -2\text{pH} + 13,2$$

A partir des réactions (7) à (11), de dissolution dans un milieu acide de divers constituants ferrugineux, il est donc possible d'obtenir des équations permettant de connaître les quantités d'ions ferriques ou ferreux en solution en fonction du pH.

Les variations de ces cinq fonctions ont été portées sur le diagramme 20-7 où le pH est porté en abscisse et $\log [\text{Fe}^{3+}]$ ou $\log [\text{Fe}^{2+}]$ en ordonnée. On obtient une famille de cinq droites au sujet desquelles on peut faire les observations suivantes :

a). Les *variations de solubilité* en fonction du pH des divers constituants sont *extrêmement rapides*. En ce qui concerne la goethite, par exemple la solubilité est à pH 1 $10^{-3,95}$, à pH 2 $10^{-6,6}$, à pH 3 $10^{-9,6}$ mole/l. Pour une augmentation du pH d'une unité, la solubilité diminue de près de 1000 fois. On peut considérer qu'à pH 1, la goethite est déjà très peu soluble. Pour ce qui est de l'hydroxyde ferrique amorphe, la solubilité est, à pH 2 de $10^{-1,2}$ mole de Fe^{3+} , à pH 3 elle est de $10^{-4,2}$, à pH 4 de $10^{-7,2}$ mole de Fe^{3+} . On peut donc considérer qu'entre pH 2 et pH 3, la solubilité de l'hydroxyde est devenue insignifiante.

$\log(\text{Fe}^{3+})$ ou $\log(\text{Fe}^{2+})$

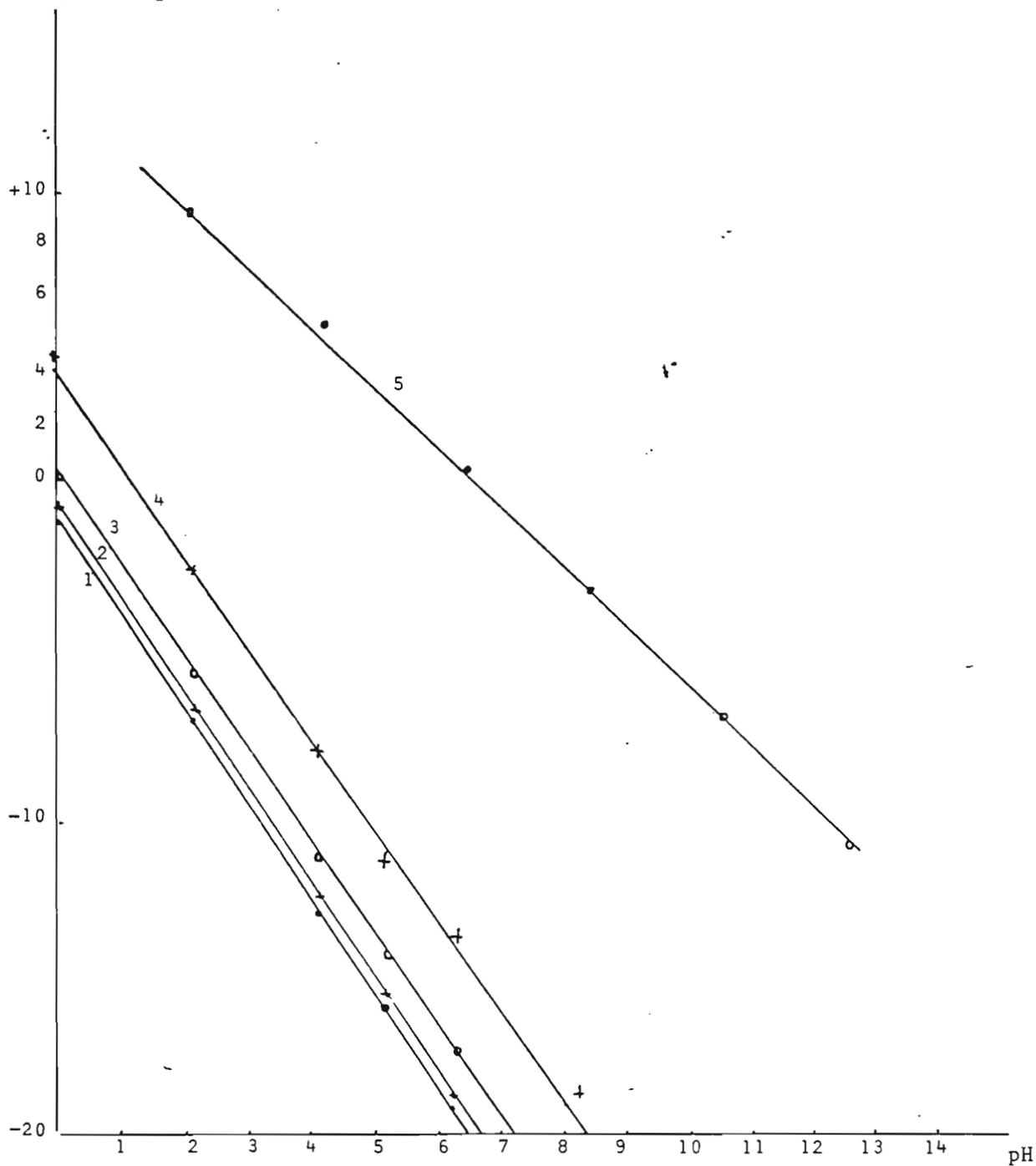


Fig.20-7 : Dissolution de différents oxydes ou hydroxydes de fer en fonction du pH.

- | | |
|-------------|-------------------------------|
| 1. Hématite | 3. Lépidocrocite |
| 2. Goethite | 4. Hydroxyde amorphe ferrique |
| | 5. Hydroxyde amorphe ferreux |

Produit	pH		
	7,0	5,65	4,2
Hématite	10^{-22}	$10^{-17,9}$	$10^{-13,5}$
Goethite	$10^{-21,6}$	$10^{-17,5}$	$10^{-13,2}$
Fe(OH) ₃ am.	$10^{-16,2}$	$10^{-12,1}$	$10^{-7,8}$
Fe(OH) ₂ am.	$10^{-0,8}$	$10^{-1,9}$	$10^{-4,6}$

Tableau 20-K : Solubilité de produits ferrugineux
à divers pH en mole/l⁻¹ de Fe³⁺ ou Fe²⁺

En ce qui concerne l'hydroxyde ferreux amorphe, la limite de solubilité se situe entre pH 7 ($10^{-0,8}$ mole de Fe^{2+}) et pH 8 ($10^{-2,8}$ mole de Fe^{2+}). Aux pH neutres ou acides, le fer ferreux est donc beaucoup plus soluble que le fer ferrique. Le changement de valence du fer, à pH 3 par exemple, permet le passage en solution de $10^{+7,2}$ mole de Fe^{2+} , au lieu de $10^{-4,2}$ mole de Fe^{3+} . L'expression de la solubilité en mole/l (au lieu de log Fe) en fonction du pH se traduit par des graphiques qui ont déjà été présentés pour les ions ferriques et ferreux (Fig.13-11) et qui séparent, de manière abrupte, les zones de stabilité des ions et des hydroxydes correspondants.

b). *Variation de la solubilité dans une eau carbonique.* L'eau pure du laboratoire est remplacée dans la nature par une eau contenant une quantité de gaz carbonique en équilibre avec l'atmosphère qui la surmonte. La présence de CO_2 à diverses pressions partielles se traduit par une modification du pH. Le tableau 20-K présente les solubilités de constituants ferrugineux à divers pH dont 5,65 et 4,2 correspondant à des pressions partielles de $3,10^{-4}$ et 10^{-2} atm. Ces valeurs montrent que, sauf pour les produits ferreux, la solubilité est en valeur absolue encore très faible, bien qu'en valeur relative, elle ait considérablement augmenté (en gros, elle a été multipliée par 10.000).

Une étude plus complète de la solubilité du fer devrait faire intervenir des ions hydroxylés comme $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$, $\text{Fe}(\text{OH})_2^{2+}$ et également le fait qu'aux pH très alcalins, il existe des ferrates. Mais, ceci ne modifierait pas fondamentalement la connaissance des oxydes et hydroxydes dans la zone des pH modérément alcalins à acides qui intéresse la très grande majorité des sols.

c. *Dissolution des oxydes et hydroxydes dans d'autres solutions.*

Dans le chapitre 17 relatif à la silice, il a été envisagé la dissolution, ou tout au moins l'entraînement d'oxydes de fer par des solutions faiblement siliceuses. NALOVIC et al⁽¹⁾ ont fait circu-

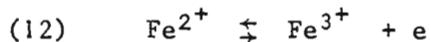
(1). NALOVIC, HENIN, TRICHET, 1973.

ler de l'eau sur du quartz et obtenu une solution très faiblement siliceuse qui était susceptible de dissoudre de très faibles quantités de fer⁽¹⁾.

3.3. SOLUBILISATION DES PRODUITS FERRUGINEUX SOUS L'INFLUENCE DES VARIATIONS DU POTENTIEL REDOX.

L'étude du comportement du fer lorsque varie le potentiel d'oxydo-réduction a fait l'objet de très nombreux travaux dont quelques-uns sont rappelés en référence⁽²⁾. Ils s'appuient sur les équations fondamentales de NERNST, développées dans l'Introduction de la III^o Partie.

Leur application à l'équation :



a été effectuée au Chapitre 9 (cf. Figure 9-4) ; on obtient :

$$E_h = 0,77 + 0,059 \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$$

Les variations du potentiel d'oxydo-réduction dans les sols résultent, le plus souvent, de l'exclusion de l'oxygène au cours de l'engorgement de celui-ci par l'eau de pluie, ou bien lors de la submersion par l'eau d'irrigation.

Très rapidement, les organismes aérobies du sol ne trouvant plus d'oxygène, deviennent inopérants et meurent ; à ce moment, les organismes anaérobies vont se mettre à proliférer en utilisant les composés oxydés comme les nitrates, le bioxyde de manganèse, les sulfates et tout spécialement les composés de Fe(III). Or, les sols contiennent des quantités appréciables de fer. Les systèmes redox qui vont intervenir dans les sols sont donc surtout ceux du fer, qui vont être étudiés ci-après. Ceux du manganèse et du soufre seront examinés aux Chapitres 21 et 22.

(1). NICOLAS et al, 1969, remarquent également que dans certaines mines de bauxites, les solutions siliceuses non seulement transforment la boehmite en kaolinite, mais encore mettent en mouvement le fer.

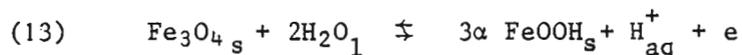
(2). AOMINE, 1961 ; PONNAMPERUMA et al 1967 ; HEM et CROPPER, 1959 ; VAN SCHUYLENBORGH, 1973 ; MOHR, VAN BAREN, VAN SCHUYLENBORGH, 1972 ; PONNAMPERUMA, 1972 ; VIZIER, 1970 à 1978.

Un très grand nombre d'équations peut être pris en compte pour cette étude. Avec VAN SCHUYLENBORGH⁽¹⁾ on peut distinguer deux sortes de constituants : les uns sont considérés comme *stables* et il s'agit des oxydes et hydroxydes cristallisés qui ont été longuement étudiés dans les pages précédentes ; les autres sont considérés comme *métastables* et il s'agit d'hydroxydes amorphes. On va établir les diagrammes Eh-pH pour ces deux catégories de constituants.

Ils se placent à l'intérieur des systèmes $O_2 - H_2O$ et $H_2 - H_2O$ définis au Chapitre 9 (voir spécialement les figures 9-3 et 9-3'). L'objet des calculs qui vont suivre est destiné à établir les équations que l'on peut écrire entre les constituants concernés, et délimiter leurs zones de stabilité en fonction de Eh et pH.

Le potentiel normal E_0 est calculé à l'aide des énergies libres standard de réaction, déduites des énergies libres standard de formation de chacun des termes des équations. Les valeurs utilisées figurent au tableau 20-H. Les valeurs des activités des ions mis en cause sont portées dans l'équation $E_0 = -\frac{\Delta G_r^\circ}{nF}$, à laquelle on incorpore la valeur de E_0 calculée. On a ainsi l'équation donnant Eh en fonction des activités des ions participant à la réaction. Deux sortes de produits ont été considérés avec VAN SCHUYLENBORGH⁽¹⁾ :

a). Réactions impliquant des produits stables.



Calcul de l'énergie libre standard de réaction :

$$\Delta G_r^\circ = [3(-117,3) + 0] - [(-242,4) + 2(56,7)]$$

$$\Delta G_r^\circ = +3,9 \text{ KCal}$$

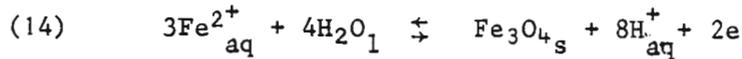
Pour cette équation $n = 1$ et $E_0 = \frac{3,9}{23,06} = 0,16 \text{ V}$

L'équation donnant Eh est pour l'équation précédente (13)

$$Eh = E_0 + \frac{RT}{nF} \log [H^+]$$

$$\text{soit} \quad Eh = 0,16 - 0,06 \text{ pH}$$

(1). VAN SCHUYLENBORGH, 1973.



Calcul de l'énergie libre standard de réaction :

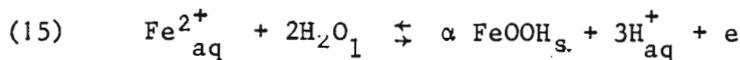
$$\begin{aligned} \Delta G_r^\circ &= [-242,4 - 0] - [3(-20,3) + 4(-56,7)] \\ &= +45,3 \text{ KCal} \end{aligned}$$

Pour l'équation (14), $E_o = \frac{45,3}{2 \cdot 23,06} = 0,96 \text{ V}$

L'équation donnant Eh est :

$$Eh = E_o + \frac{KT}{nF} \log \frac{[\text{H}^+]^8}{[\text{Fe}^{2+}]^3} \quad \text{où } n = 2$$

$$Eh = 0,96 - 0,06 \log [\text{Fe}^{2+}] - 0,24 \text{ pH}$$



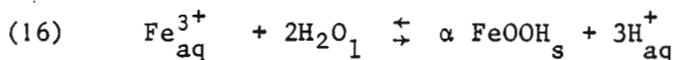
Calcul de l'énergie libre de réaction :

$$\begin{aligned} \Delta G_r^\circ &= (-116,7) - [(-20,3) + 2(-56,7)] \\ &= 17,0 \text{ KCal} \end{aligned}$$

$$E_o = \frac{17}{23,06} = 0,73 \text{ V} \quad n = 1$$

$$Eh = E_o + \frac{RT}{nF} \log \frac{[\text{H}^+]^3}{[\text{Fe}^{2+}]}$$

$$Eh = 0,73 - 0,06 \log [\text{Fe}^{2+}] - 0,18 \text{ pH}$$



Calcul de l'énergie libre de réaction :

$$\Delta G_r^\circ = (-116,7) - [(-2,5) + 2(-56,7)]$$

$$\Delta G_r^\circ = -0,8 \text{ KCal}$$

Application de la loi d'action de masse :

$$K_e = \frac{[\text{H}^+]^3}{[\text{Fe}^{3+}]}$$

$$\log K_e = \frac{-0,8}{1,364} = +0,6$$

$$\log [\text{Fe}^{3+}] = -3 \text{ pH} + 0,6$$

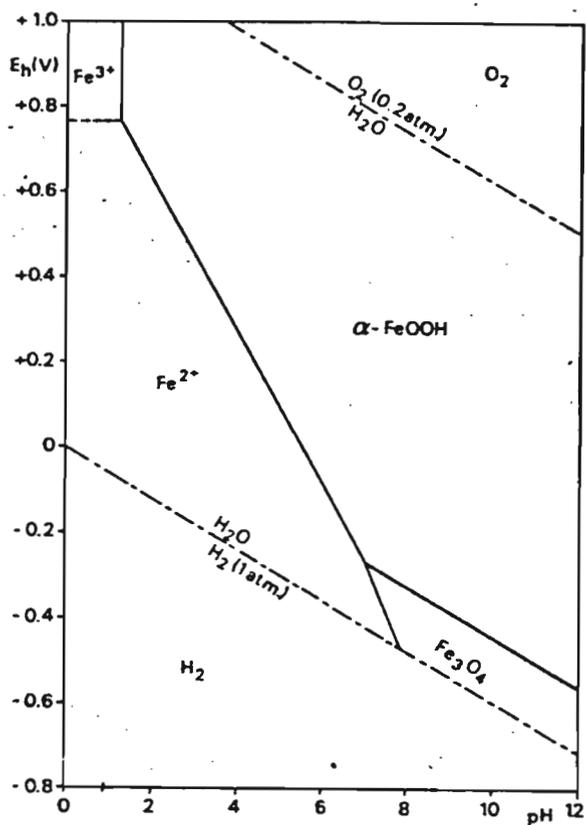


Fig.20-8 : Zones de stabilité des phases ferrugineuses *stables* dans l'eau, dans les conditions standard. Les limites des produits solides correspondent à des activités des espèces dissoutes de 10^{-5} .

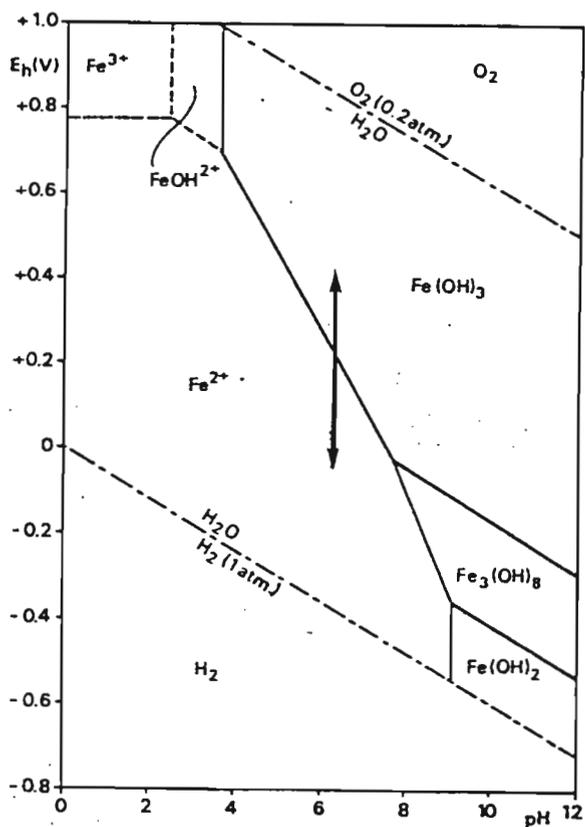


Fig.20-9 : Zones de stabilité des phases ferrugineuses *métastables* dans l'eau aux conditions standard. Les limites des produits solides correspondent à des activités des espèces dissoutes de 10^{-5} .

Ces différentes équations permettent de construire le diagramme 20-8 où la zone de stabilité de α FeOOH est relativement grande par rapport à celle de Fe^{2+} .

b). Réactions impliquant des produits métastables.

Ces réactions ont été établies par PONNAMPERUMA et al⁽¹⁾ et concernant un sol submergé ou engorgé dont il est difficile d'apprécier l'état, en raison de :

1. La rapidité des changements de l'état du sol et les difficultés d'atteindre l'équilibre.

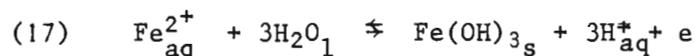
2. Le nombre des systèmes redox qui peuvent intervenir en même temps, sans que l'on puisse savoir lequel est le plus important;

3. Le manque de données thermodynamiques pour tous les systèmes transitoires.

4. L'influence des complexants.

5. La difficulté de mesurer le véritable potentiel du sol en raison des variations de Fe^{2+} , pH, $P[\text{CO}_2]$, $P[\text{O}_2]$, la force ionique, etc..

Les systèmes qui vont être examinés font intervenir des produits solides amorphes : $\text{Fe}(\text{OH})_3$ am, $\text{Fe}_3(\text{OH})_8$ am, $\text{Fe}(\text{OH})_2$ am, dont les données thermodynamiques ne sont connues qu'avec une certaine imprécision.



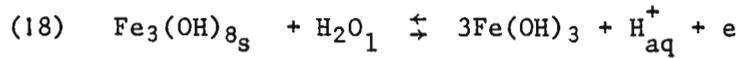
Calcul de l'énergie libre de réaction :

$$\begin{aligned} \Delta G_r^\circ &= (-166,0) - [(-20,3) + 3(-56,7)] \\ &= + 24,4 \text{ KCal} \end{aligned}$$

$$\text{D'où} \quad E_0 = \frac{24,4}{23,06} = 1,058 \text{ V}$$

(1). PONNAMPERUMA, TIANCO et LOY, 1967.

et $Eh = 1,058 - 0,059 \log [Fe^{2+}] - 0,177 pH$



Calcul de l'énergie libre de réaction :

$$\Delta G_r^\circ = 3(-166,0) - [(-451,2) + (-56,7)]$$

$$\Delta G_r^\circ = + 9,9 \text{ KCal} \quad E_o = \frac{9,9}{23,06} = 0,429 \text{ V} \quad (n=1)$$

et $Eh = 0,429 - 0,059 pH$

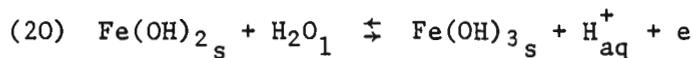


Calcul de l'énergie libre de réaction :

$$\Delta G_r^\circ = (-451,2) - [3(-20,3) + 8(-56,7)] = 63,3 \text{ KCal}$$

$$\text{d'où } E_o = \frac{63,3}{2 \times 23,06} = 1,373 \text{ V} \quad (n=2)$$

et $Eh = 1,373 - 0,0885 \log [Fe^{2+}] - 0,236 pH$

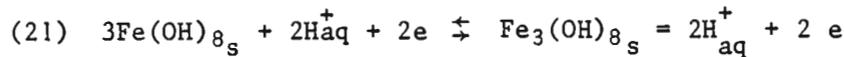


Calcul de l'énergie libre de réaction :

$$\Delta G_r^\circ = -166,0 - [(-115,6) + (-56,7)] = + 6,3 \text{ KCal}$$

$$\text{d'où } E_o = \frac{6,3}{23,06} = 0,273 \text{ V} \quad (n=1)$$

et $Eh = 0,273 - 0,059 pH$



Calcul de l'énergie libre de réaction :

$$\Delta G_r^\circ = (-451,2) - [3(-115,6) + 2(-56,7)] = + 9,0 \text{ KCal}$$

~~$$\text{d'où } E_o = \frac{+9,0}{+2 \times 23,06} = +0,195 \text{ V} \quad (n=2)$$~~

~~$$\text{et } Eh = 0,195 - 0,059 pH$$~~

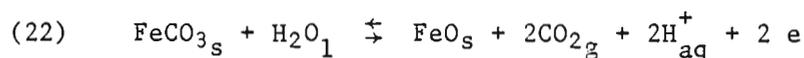
$$\text{d'où } E_0 = \frac{+9,0}{+2 \times 23,06} = 0,195 \text{ V} \quad (n = 2)$$

$$\text{et } Eh = 0,195 - 0,059 \text{ pH}$$

Cet ensemble d'équations permet la construction du diagramme 20-9. Les domaines de stabilité des constituants métastables sont décalés vers la droite par rapport aux constituants stables. Ils ont été établis à partir de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ dont on pense qu'il sert de point de départ pour l'obtention des constituants contenant $\text{Fe}(\text{II})$.

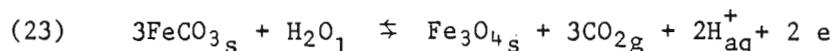
c). *Stabilité des relations entre les composés ferrugineux, l'eau et l'oxygène en fonction de la pression partielle en CO_2* ⁽¹⁾.

Si la pression partielle en CO_2 dépasse $10^{-2,6}$ atm ce qui est fréquent dans les sols submergés, $\text{Fe}(\text{OH})_2$ est remplacé par la *sidérite* FeCO_3 . - Un certain nombre de réactions peuvent être envisagées :



La valeur de E_h correspondante s'écrit :

$$Eh = 0,268 + 0,06 \log P(\text{CO}_2) - 0,06 \text{ pH}$$



$$\text{et } Eh = 0,32 + 0,08 \log P(\text{CO}_2) - 0,06 \text{ pH}$$



d'où l'on tire :

$$\log (\text{Fe}^{2+}) = 7,5 - \log P(\text{CO}_2) - 2 \text{ pH}$$

La sidérite, qui est un constituant important des minerais de fer, n'est pas observée fréquemment dans les sols en contact avec l'atmosphère. Elle peut, au contraire, apparaître dans les sols à E_h très bas, à haute pression partielle de CO_2 et également à forte teneur

(1). Ces relations sont longuement développées dans l'ouvrage de GARRELS et CHRIST, 1967.

en matière organique. Le diagramme de stabilité de FeCO_3 , Fe_2O_3 , Fe_3O_4 est donné à la figure 20-10.

Les autres constituants susceptibles de modifier les équilibres des produits ferrugineux sont la silice et le soufre. Les données thermodynamiques disponibles ne concernent qu'un métasilicate de fer FeSiO_3 non présent dans les sols. Les problèmes relatifs au soufre sont traités au Chapitre 22.

L'examen de l'ensemble des diagrammes Eh-pH, relatifs aux constituants ferrugineux, montre qu'ils présentent tous une certaine similitude :

1 - Les ions Fe^{3+} , ainsi que les ions hydroxydes comme FeOH^{2+} et $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$, se situent dans le coin supérieur gauche, correspondant aux Eh élevés et acidités fortes.

2 - Les ions Fe^{2+} occupent un espace assez important correspondant à des conditions de Eh plus bas, moins de 0,77 V, et de réaction variable (jusqu'à pH 8 ou 9). Ceci signifie qu'à des conditions modérément alcalines, mais réductrices, l'ion Fe^{2+} est stable. Ceci se produit par exemple, dans les rizières, au cours de la submersion, dans l'ensemble des sols hydromorphes, ou bien encore dans certaines eaux circulant à l'abri de l'air.

3 - Pour un pH acide, ou modérément alcalin, la remontée du Eh se traduit par la précipitation d'un hydroxyde ferrique amorphe ou de cristallinité médiocre, comme la ferrihydrite, mais susceptible d'évoluer, suivant les conditions, en lépidocrocite ou goethite.

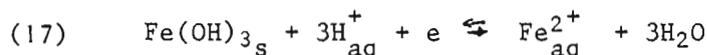
4 - Des conditions neutres ou alcalines, mais fortement réductrices, permettent la formation de constituants contenant du fer ferreux ("rouille verte", hydroxydes mixtes, magnétite, sidérite, hydroxyde ferreux). L'existence de ce dernier exige, à la fois, un Eh très bas et un pH très alcalin ; il a donc assez peu de chance d'être observé souvent dans les sols.

Cet ensemble de conditions doit toujours être présent à l'esprit lorsque l'on étudie le comportement des sols, et par conséquent, du fer qu'il contient, lorsqu'ils sont soumis à la submersion.

d). *Effet de la submersion du sol sur le potentiel redox et sur le pH.*

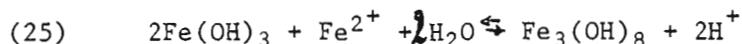
La valeur moyenne de Eh pour un sol normalement aéré se situe entre 0,6 et 0,8 V, lorsque le pH est compris entre 4 et 8. La submersion du sol provoque un abaissement brutal de Eh jusqu'à 0,2 ou -0,2 V. Eh se stabilise alors à cette valeur après une semaine. Si le sol est riche en matière organique et en fer, les valeurs de Eh peuvent être encore plus faibles.

Après submersion d'un sol acide, le pH a tendance à s'élever et après 4 à 12 semaines, à se stabiliser à 6,5-7,0. Dans ce cas, les hydroxydes de fer consomment des H^+ et des e.



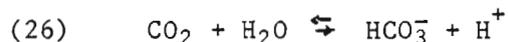
VIZIER (1978) a constaté que la production de Fe^{2+} se stabilise ainsi que Eh et pH. Il l'attribue ^{à la mise en oeuvre de} ~~comme dans~~ l'équation (17) :

où ~~les~~ protons et électrons seraient consommés avec production de rouille verte. ^{En effet} ~~Cependant~~, au bout d'un certain temps, le pH décroît légèrement. Il y aurait donc une certaine production de protons d'après la réaction :



analogue à la transformation de la ferrihydrite en rouille verte (1) 20.10.
(cf. paragraphe 2-4). Dans cette réaction, il n'y a pas de consommation d'électrons, ce qui explique la stabilité de Eh.

Après submersion d'un sol contenant du calcaire, le pH a tendance à diminuer par suite d'une production de H^+ .



La production d'ions ferreux au cours de la réaction est particulièrement importante. Elle est le résultat de la transformation des matières organiques du sol sous l'influence des microorganismes. Il y a formation d'*acides aliphatiques* (acides formique, acétique, propionique, butyrique...) et de polyphénols, *réducteurs*. Ce sont les ions H^+ et les électrons ainsi formés qui permettent la réduction de Fe(III) en Fe(II) (réaction 17).

Au laboratoire, on a réussi à réduire le fer ferrique en ferreux à l'aide de microorganismes disposant d'une source énergétique représentée par un aliment hydrocarboné ou bien une matière végétale fraîche (MOUREAUX, 1972) ou bien en utilisant la matière organique du sol lui-même (VIZIER, 1978).

L'ensemble des opérations peut être résumé de la manière suivante :

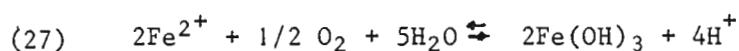
- L'addition, *simultanée*, de microorganismes et d'une substance énergétique, à des produits ferriques, à l'abri de l'air, provoque la réduction de Fe(III) en Fe(II). Si la substance énergétique est une matière organique naturelle, l'addition de microorganismes est inutile.
- L'absence de microorganismes, détruits par un antiseptique, ne permet pas la réduction, tandis que l'apport de matière végétale naturellement pourvue de microorganismes provoque la réduction.
- L'utilisation d'un produit ferrugineux additionné de microorganismes, mais sans substance énergétique, ne permet pas la réduction.

Dans les sols, en conditions anaérobies provoquées par la submersion, la matière organique du sol est la source hydrocarbonée et, les microorganismes sont suffisamment abondants pour former les réducteurs nécessaires au changement de Fe(III) en Fe(II).

Les effets de la submersion se traduisent alors par l'augmentation de Fe^{2+} , avec consommation de H^+ et e. Au bout d'un certain temps, la teneur en Fe^{2+} se stabilise ainsi que Eh et pH.

e). *Effet de l'aération sur un sol préalablement submergé.*

Le retour de l'air, donc de l'oxygène, sur les ions ferreux a pour effet une précipitation d'hydroxyde ferrique (Fig. 9-4 ou 20-9). Cette oxydation s'effectue avec une production d' H^+ suivant la réaction :



Cette oxydation peut se suivre, au laboratoire⁽¹⁾, en titrant à l'aide d'une solution alcaline, les H^+ formés.

Les réactions (17) et (27) sont celles qui se produisent au cours de la ferrolyse. Une fois l'hydroxyde amorphe formé, il peut évoluer en lépidocrocite, en goethite, voire en hématite. Le nouveau produit cristallisé va se concentrer et servir de germe pour les hydroxydes suivants.

3.4. SOLUBILISATION DES PRODUITS FERRUGINEUX SOUS L'INFLUENCE DE SUBSTANCES ORGANIQUES.

De nombreux auteurs⁽²⁾ ont montré, et depuis longtemps, le rôle de la matière organique dans la solubilisation du fer. Ce problème a été évoqué précédemment. Deux processus interviennent, la réduction du Fe(III) en Fe(II) et la chélation qui permet la mobilisation du fer et son déplacement à l'intérieur, ou à l'extérieur du pédon considéré. Quelques points vont être considérés ici :

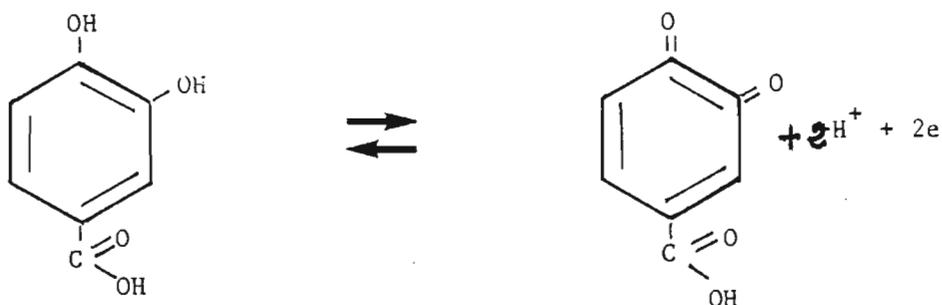
La mobilisation du fer est effectuée par des substances extraites des feuilles fraîches. Ces substances servent d'aliments à des microorganismes. MOUREAUX⁽³⁾ a mis en contact de sols ferralliti-

(1). TAYLOR, 1981 ; (2). Par exemple : BETREMIEUX, 1951 ; BLOOMFIELD, 1956 ; SCHNITZER, 1954, 1969 ; LOSSAINT, 1959 ; (3). MOUREAUX, 1972.

ques des litières de feuilles de teck (*Tectona grandis*) et niaouli (*Melaleuca leucodendron*). L'addition au milieu d'un antiseptique empêche toute mobilisation de fer à partir du sol. Par contre, sans antiseptique, le fer est mobilisé : l'abaissement du Eh indiquant la présence de Fer(II).

Des essais de laboratoire ont été effectués par MÜNCH et OTTOW⁽¹⁾ pour savoir si les formes amorphes ou cristallines étaient les plus facilement attaqués par le *Clostridium butyricum* + glucose. Il semble que les formes amorphes soient les plus sensibles et que les formes solubles dans l'oxalate soient réduites les premières.

La réduction de Fe(III) en Fe(II) par un acide-phénol a été envisagé par divers auteurs⁽²⁾. On peut considérer l'acide protocatéchique comme un modèle.



(1). MÜNCH et OTTOW, 1980 ; (2). KUMURA, TAKAI et ISHIKA, 1963 ; OADES, 1963 ; MOHR, VAN BAREN, VAN SCHUYLENBORGH, 1972.

La forme réduite peut être indiquée comme H₃Red et la forme oxydée comme HOx.



MOHR et al estiment que cet acide est susceptible de réduire l'oxygène, la magnétite et hydroxyde ferrique amorphe dans les conditions standard ; mais que la lépidocrocite et la goethite peuvent l'être également.

3.5. CONCLUSIONS DU TROISIEME PARAGRAPHE.

L'étude de la solubilité des oxydes et hydroxydes de fer permet de tirer un certain nombre de conclusions.

- La solubilisation dans l'eau de produits ferriques est très limitée ; les produits de solubilité et les solubilités réelles sont extrêmement faibles. Il apparaît donc peu réaliste d'envisager une migration importante du fer sous cette forme. Les produits ferreux (hydroxyde ferreux ou ferrosferrique) tout en présentant une solubilité plus forte, demeurent encore très peu solubles.

La solubilisation en fonction de la concentration en H⁺ a été estimée. Les produits ferriques ne sont solubles qu'à des pH inférieurs à 3, rarement observés dans les sols. Dès que le pH s'élève au-dessus de cette valeur, la solubilité devient insignifiante. Les solutions acidifiées par le CO₂ de l'atmosphère du sol ou de l'air ambiant augmentent la solubilité, qui demeure très faible.

Par contre, la solubilité des produits ferreux est totale au-dessous de pH 7.

- L'influence des variations du potentiel redox induites par l'action de microorganismes associés à des substances organiques lors de la submersion du sol est particulièrement importante. Les possibilités de dissolution de produits ferriques en les faisant passer à l'état d'ion ferreux sont considérables.

- L'influence de substances organiques comme les polyphénols, les acides-phénols, divers acides multifonctionnels peut s'ajouter aux précédentes en réduisant et chélatant le fer.

C'est donc surtout en fonction de la possibilité de réduction et de chélatation que les mouvements du fer doivent être examinés. C'est en tenant compte de ces réalités que sera étudiée l'accumulation du fer dans les sols.

4. L'ACCUMULATION DU FER DANS LES SOLS.

4.1. GENERALITES.

Ce problème est un des plus importants de la pédogenèse ; il concerne la séparation du fer des minéraux primaires et la formation des accumulations de divers produits ferrugineux.

Rappelons tout d'abord que les sources de fer susceptibles d'alimenter les sols sont multiples, mais que les silicates primaires renferment du fer en positions octaédriques sous les degrés d'oxydation 2+ et 3+, que la lyse par les solutions carboniques sont largement suffisantes pour altérer les minéraux primaires où tout le fer initial passe rapidement à l'état de fer trivalent dont la forme ionique est instable aux pH usuels du sol. Très rapidement le fer, après avoir "transité" plus ou moins longtemps sous une forme diversement hydroxylée, est inclus dans un oxyde, un hydroxyde ou un minéral argileux évoqués dans le paragraphe 2. Une caractéristique particulière de toutes ces formes est leur très faible solubilité ce qui se traduit par des possibilités de mouvement très réduites, sauf sur un laps de temps très important.

Mais le fer possède la propriété d'avoir un ion Fe^{2+} susceptible d'exister et de se déplacer dans des conditions de pH modérément acides, dès que le potentiel redox atteint des valeurs suffisamment basses. A l'état réduit, il existe donc des possibilités notables de mouvement. Le fer est également susceptible de se combiner avec des anions organiques chélatants et de se déplacer dans un profil.

En tenant compte du comportement des ions Fe^{3+} et Fe^{2+} qui viennent d'être évoquées, on a envisagé deux modes importants pour enrichir un horizon en fer ⁽¹⁾. Le premier est l'*enrichissement relatif*. Il a

(1). DHOORE, 1954.

lieu lorsque d'autres éléments que le fer sont éliminés du sol au cours de l'altération ; il s'agit surtout des cations alcalins et alcalino-terreux et de la silice. L'altération des roches, *sous tous les climats*, se traduit par le départ des éléments précités avec des intensités et vitesses variées. Il en résulte une augmentation relative des teneurs en fer (comme d'ailleurs de l'aluminium et du titane) (Chapitres 17 et 18), lorsque les conditions de drainage sont bonnes. Dans certaines régions du globe, des sols placés dans des conditions topographiques favorables subissent une concentration en fer importante, mais limitée par la présence d'autres constituants (comme le quartz, la kaolinite, la gibbsite) qui subissent une accumulation relative du même type. Il existe toutefois, des roches comme les péridotites contenant surtout des silicates de magnésium et de fer qui au cours de l'altération, perdent des quantités de silice et magnésium très importantes, laissant un résidu extrêmement riche en oxydes et hydroxydes de fer.

L'*enrichissement absolu* consiste en l'introduction dans un horizon, du fer provenant d'un autre horizon du même pédon ou d'un autre pédon. Il implique que le fer a pu être "*mobilisé*". Il a pu être réduit à l'état ferreux ou incorporé dans une grosse molécule organique où il a perdu ses propriétés ioniques habituelles. Lorsque les conditions ayant permis cette mobilisation viennent à disparaître (oxydation, destruction du ligand organique), le fer se réoxyde et précipite sur place. Il a pu également être transporté au cours du lessivage, soit incorporé dans un minéral argileux 2/1, soit à l'état d'oxyde ou hydroxyde fixé sur un minéral argileux.

Les formes d'accumulation du fer dans les sols sont très variées. Elles peuvent s'effectuer, de manière diffuse, c'est-à-dire sous forme de particules très fines réparties régulièrement dans tout l'horizon ou avec des concentrations très réduites. Les horizons sont alors colorés de manière homogène en jaune, en brun ou en rouge. Un

premier mode de concentration est constitué par des pseudo-particules où le fer joue un rôle de ciment. Il leur succède des nodules ou concrétions, avec des augmentations très nettes de teneurs en oxydes de fer. On peut les séparer, à la main ou avec un tamis ; on peut les observer au microscope dans leur contexte. Il se produit enfin une accumulation intéressant un horizon souvent de plusieurs décimètres à plusieurs mètres, la cuirasse. L'on examinera successivement ces différents types d'accumulation.

4.2. L'ACCUMULATION DIFFUSE.

Cette accumulation concerne la grande majorité des sols qui ne renferment pas d'éléments indurés, ni de cuirasse. Les oxydes et/ou hydroxydes existent sous forme cristallisée avec des cristaux de taille variée (les uns sont reconnaissables par les moyens d'identification usuels RX, MET, MEB, les autres peuvent être considérés comme amorphes ou, tout au moins, cryptocristallins). Ces oxydes ou hydroxydes contribuent de manière importante à la couleur des sols.

Dans la majorité des sols, les oxydes et hydroxydes de fer sont liés aux minéraux argileux. Ceci a été montré depuis 1938 par BARBIER⁽¹⁾ qui a réussi à flocculer ensemble de l'argile et un hydroxyde de fer. Par la suite, les travaux de DHOORE⁽²⁾ ont montré que les relations de la kaolinite et des oxydes de fer étaient tels que de 12 à 16% d'oxydes pouvaient se fixer sur les minéraux argileux et qu'au-delà, le fer s'organisait sur lui-même et que se formaient des micronodules qui, peu à peu, constituaient un véritable élément de la microstructure du sol. Il y avait donc, au départ, un "arrangement" entre les cristallites argileuses et les oxydes de fer, et divers chercheurs ont cherché à étudier ces liaisons argile-fer.

(1). BARBIER, 1938 ; (2). DHOORE, 1954 a et b.

FRIPIAT et al⁽¹⁾ ont envisagé deux types d'association entre les cristallites de kaolinite et les oxydes. Les uns sont dits ordonnés et concernent les surfaces planes, les hydroxydes s'accumulent sur ces plans et diminuent la surface disponible.

Les liaisons peuvent s'effectuer également par l'intermédiaire des tranches des cristallites et le nouvel édifice ainsi formé s'accroît sans ordre, avec une surface augmentant indéfiniment. La structure est dite *désordonnée*.

Par la suite, les travaux de TRAN VINH AN⁽²⁾ appuyés sur des méthodes chimiques, ont conclu à l'existence de deux ensembles de formes : les unes ordonnées et très résistantes difficilement séparables, tandis que les autres sont au contraire enlevées facilement. De même, PEDRO et CHAUVEL⁽³⁾ ont montré que les différentes formes d'oxydes pouvaient être séparées à l'aide de réactifs différents.

Divers chercheurs ont cherché à synthétiser des complexes oxydes de fer-kaolinite afin de "voir" le fer sur le minéral argileux, en s'adressant surtout au microscope électronique de transmission. FOLLETT⁽⁴⁾ observe une ponctuation d'hydroxydes sur une seule face de la kaolinite, celle qui correspond au tétraèdres. FORDHAM⁽⁵⁾ utilisant du ^{55}Fe obtient des indications sur la fixation préférentielle du fer sur les bordures des cristallites et sur les irrégularités des surfaces planes. Cet auteur précipite des hydroxydes sur la kaolinite en présence de chlorure ou de perchlorate de sodium. Avec le chlorure, un état stationnaire est atteint au bout de 4 à 5 semaines ; le produit de solubilité des hydroxydes est de $10^{-38,9}$. Les constituants, initialement amorphes, évoluent vers l'*akaganéite* 8FeOOH . En présence de perchlorate, l'équilibre n'est atteint qu'au bout de 15 semaines ; le produit de solubilité est alors de $10^{-39,2}$ et le corps obtenu est la

(1). FRIPIAT, GASTUCHE, 1952 ; GASTUCHE, 1963 ; (2). TRAN VINH AN, 1967 ; (3). PEDRO et CHAUVEL, 1973 ; (4). FOLLETT, 1965 ; (5). FORDHAM, 1970.

lépidocrocite. ESWARAN et SYS⁽¹⁾ examinent, à leur tour, les surfaces de kaolinite couvertes d'oxydes de fer. Ils constatent qu'elles sont rugueuses et opaques. Seul l'emploi d'un réducteur énergétique comme le dithionite de sodium est susceptible d'enlever ces oxydes. La fixation d'oxydes ou hydroxydes de fer sur des minéraux argileux 2/1 est également possible.

Beaucoup de chercheurs, à la suite de OADES⁽²⁾, pensent que cette fixation d'hydroxydes sur les cristallites constitue un stade préparatoire à la formation des indurations (ou *pan*). Les oxydes se déposeraient sur les surfaces planes des kaolinites qu'elles commencent par saturer, puis l'excès s'organiserait à partir de ces complexes kaolinite-oxydes.

Le mode de fixation des oxydes sur les kaolinites a été souvent débattu. On a pensé qu'il pouvait s'agir de réaction chimique avec élimination d'eau entre une kaolinite et un hydroxyle de l'hydroxyde ferrique. Mais il semble qu'il s'agisse plus simplement de fixation par l'intermédiaire de ponts hydrogène, comme cela se produit pour beaucoup de couples de produits dans les sols.

Il existe de nombreux sols, dérivés de roches basiques et ultrabasiques qui contiennent des quantités élevées d'oxydes de fer et, corrélativement, des teneurs faibles voire très faibles en minéraux argileux. L'accumulation des oxydes, dans ces cas, s'effectue sans qu'il y ait obligatoirement formation de nodules ou de formes indurées quelconques. C'est le cas des *oxydisols* ou *sols ferritiques* où les teneurs en oxydes de fer dépassent fréquemment 50% (parfois 70%). De tels sols existent à Cuba et en Nouvelle-Calédonie et beaucoup sont meubles et même très friables⁽³⁾. En Nouvelle-Calédonie, des lames de goethite quasi-pure ont été observées dans ces sols. Ils semblent qu'ils proviennent d'un dépôt par l'intermédiaire de circulations d'eau chargée en fer.

(1). ESWARAN et SYS, 1970 ; (2). OADES, 1963 ; (3). LATHAM, 1973 ; SEGALÉN et al 1981 ; TERCINIER, 1962 ; TRESCASES, 1975.

Au lieu de se fixer uniquement sur, ou contre, les minéraux argileux, les oxydes de fer sont susceptibles de pénétrer entre les feuillets de certains d'entre eux (vermiculites, smectites).

Au laboratoire, THOMAS et COLEMAN⁽¹⁾ ont tenté de fixer du fer sur des vermiculites et montmorillonites. Ils ont constaté que le fer ne s'hydrolyse pas complètement en hydroxyde ferrique, mais il y a apparition d'aluminium échangeable, d'ions hydroxylés du fer et diminution de la CEC.

HERRERA et PEECH⁽²⁾ obtiennent la formation d'une couche monomoléculaire d'hydroxyde entre les feuillets de la montmorillonite. Ces auteurs proposent de neutraliser partiellement, en présence de montmorillonite, les ions ferriques par des OH dans le rapport OH/Fe = 2. Ils calculent que, dans ces conditions, il y a ce qu'il faut de fer pour former une couche monomoléculaire de fer hexacoordonné sur les deux surfaces de la montmorillonite. Il n'y a pas, dans ce cas, d'hydroxyde excédentaire et la CEC, abaissée à 45 mé/100 g, demeure constante entre pH 5 et 7.

Cette présence d'oxydes entre les feuillets est susceptible de modifier le comportement des minéraux argileux (modification de la CEC, du gonflement par le glycérol en vue de l'examen aux rayons X etc.). La dissolution des oxydes à la suite du traitement par un réducteur énergétique ou par un complexant est de nature à rendre aux minéraux argileux leur comportement normal.

Les oxydes de fer peuvent être présents également entre les feuillets d'une biotite en voie d'altération en vermiculite. Par traitement au DCB, il est possible d'enlever ces oxydes⁽³⁾.

Une dernière forme que l'on peut considérer comme diffuse est celle que revêtent les *pseudo-particules*. Elles sont reconnaissables, avec un peu d'habitude sur le terrain. Au laboratoire, l'analyse méca-

(1). THOMAS et COLEMAN, 1964 ; (2). HERRERA et PEECH, 1970 ;
 (3). JACKSON et al, 1973.

nique normale, telle qu'elle est pratiquée avec des dispersants comme le pyrophosphate ou l'hexamétaphosphate de sodium, donne des teneurs en limons ou sables beaucoup trop élevées. Ces pseudo-particules sont constituées très généralement de cristaux assez gros (quartz ou magnétite), de minéraux argileux et de gibbsite et d'hydroxydes de fer. : Ceux-ci jouent le rôle de ciment qui empêchent la dispersion complète de l'argile. Un traitement aux ultrasons de quelques minutes permet de défaire ces particules et d'augmenter très notablement les teneurs en argile, aux dépens des limons et/ou des sables.

4.3. L'ACCUMULATION DISCONTINUE.

Les oxydes de fer, finement dispersés comme on l'a vu au paragraphe précédent, peuvent se concentrer, se rassembler peu à peu et constituer des collections de formes variées, mais surtout sphériques ou subsphériques. Ces collections d'abord tendres deviennent de plus en plus dures et peuvent être extraites du sol, à la pince, ou au tamis. Leur taille peut varier de quelques millimètres à plusieurs centimètres voire décimètres. L'on examinera successivement les différentes formes que revêtent ces accumulations et le vocabulaire qui leur est associé. Puis, la composition de ces accumulations et enfin les explications que l'on peut proposer sur leur genèse.

L'observation de lames minces, préparées selon les techniques de la micromorphologie, montre que dans de nombreux sols contenant des oxydes de fer (à l'état diffus), la coloration jaune ou rouge, est bien répartie et le plasma relativement homogène. Dans certains cas cependant, on observe des concentrations ou *glébules* de plus en plus sombres, voire opaques, disséminées sur le fond matriciel. Ces concentrations d'abord tendres et aux contours mal définis, s'organisent en *nodules* à contours circulaires ou elliptiques à bords nets. Le centre peut être plus ou moins homogène, avec des bords plus foncés. La partie externe peut être constituée de couches concentriques (*concrétions*). On observe également des fragments de roche ayant conservé leur structure et

même leurs minéraux originels tandis qu'une couche externe de sesquioxides enveloppe complètement l'élément qui porte le nom de *pseudo-concrétion* ou de *lithorelique*. Il existe aussi dans les sols, des fragments irréguliers d'aspect caverneux et brisés, de couleur généralement sombre à noirâtre à l'extérieur et plus clair à l'intérieur. On leur réserve le nom de *gravillons*. Enfin, des accumulations de dimensions centimétriques peuvent être remplacées par des *amas* de taille plus grande (10 à 20 cm) et de forme variable⁽¹⁾.

La *composition chimique* des concrétions est extrêmement variable. Elle dépend de beaucoup de facteurs dont la nature de la roche-mère et du type de sol dont elles proviennent. Une caractéristique majeure est la teneur en fer qui ne dépasse guère 30% (en Fe_2O_3). Les éléments les plus abondants étant très souvent le silicium, l'aluminium, avec des quantités mineures de manganèse et de titane (cf. tableau 20-L). La *composition minéralogique* paraît relativement homogène. Les constituants sont la goethite et surtout l'hématite. La maghémite est présente dans certaines concrétions, tandis que la kaolinite et le quartz sont relativement abondants (cf. tableau 20-M). Il peut exister également des hydroxydes d'aluminium comme la gibbsite et la boehmite. La comparaison de la concrétion et de la matrice qui l'entoure montre que la plupart du temps il y a une augmentation absolue de la teneur en fer alors que les proportions des autres constituants sont peu modifiées.

La *genèse des concrétions* n'apparaît pas toujours évidente dans de nombreux cas. Toutefois, le plus souvent, il existe une relation certaine avec les variations du potentiel redox du sol. Des changements de couleur (rouge-jaune-gris) sont à mettre en relation avec un engorgement de surface et/ou des fluctuations d'une nappe phréatique. Le retour de régimes oxydants permet le passage de l'ion ferreux à l'hydroxyde ferrique. Cette relation longuement évoquée dans le para-

(1). On arrêtera ici l'énumération sommaire de ces accumulations qui devient très rapidement une affaire de spécialistes qui disposent pour les décrire d'un vocabulaire très riche. cf. par exemple BREWER, 1964 ; GHANEM, 1978 ; KUBIENA, 1938 ; FEDOROFF, 1969 ; ESWARAN et al 1973.

Constituant	1	2	3	4	5	6
Quartz et insoluble	60,2	54,4	40,4	45,5	54,1	54,5
SiO ₂	14,5	10,9	20,6	21,1	16,8	11,8
Al ₂ O ₃	5,8	7,1	15,6	8,4	16,6	11,6
Fe ₂ O ₃	17,9	26,5	17,7	17,8	10,7	28,6
MnO	0,49	0,18	1,01	1,73	1,32	0,66
Bases et TiO ₂	1,14	0,92	4,69	5,47	0,48	0,83

Tableau 20-L : Analyses de concrétions de sols marocains (GHANEM, 1978) suivant leur taille.

1. Concrétions fines 2 à 10 mm
2. Concrétions moyennes 10 à 20 mm
3. Concrétions moyennes 20 à 50 mm
4. Concrétions grosses > 50 mm
5. Epicarpe (de concrétions
6. Endocarpe(de concrétions

graphe 3.3 est de nature à permettre l'explication recherchée. Un changement de perméabilité, un ralentissement du drainage peuvent contribuer à l'instauration, même passagère, d'un régime réducteur et la séparation des hydroxydes associés aux minéraux argileux. La réoxydation permet au contraire la reprécipitation du fer sur les minéraux argileux créant ainsi des germes à partir desquels les nodules se développent.

On peut évoquer également de courtes migrations du fer ferrique sous ses diverses formes ioniques⁽¹⁾ (ions hydroxylés en particulier) ou camouflé par des ions siliciques. Un changement rapide des conditions de l'environnement peut entraîner des précipitations sur des germes constitués par des hydroxydes ou oxydes précédemment précipités ou sur d'autres minéraux. La formation des pseudo-concrétions pourrait relever d'explication de ce type.

4.4. L'ACCUMULATION CONTINUE INDUREE.

Les formations continues indurées où dominent les oxydes de fer sont connues depuis le début du 19^{ème} siècle. Elles ont été signalées pour la première fois par BUCHANAN et étudiées par de nombreux auteurs depuis⁽²⁾. Le matériau décrit aux Indes était rouge et blanc, vésiculaire ; il était extrait de carrières. Séché à l'air, il servait à faire des briques d'où le nom de *latérite* (du latin *later* = *brique*) qui lui fut donné et qu'il porta près d'un siècle et demi. On en tira le terme de *latéritique* qui fut appliqué à des sols rouges mais qui ne contenaient pas de latérite. Ce matériau fut réétudié par la suite par PRESCOTT et PENDLETON⁽³⁾ qui proposèrent de conserver le terme de latérite et de le réserver à un matériau induré ou susceptible de s'indurer à l'air.

Les pédologues français, comme beaucoup d'autres, ont renoncé au terme de latérite, considéré comme source de confusions, et de lui

(1). BOCQUIER, 1976 ; NALOVIC et al 1973 ; (2). Voir CHATELIN. Les sols ferrallitiques, t. 1 et 3 ; (3). PRESCOTT et PENDLETON, 1966.

préférer le terme de *cuirasse* qui désigne un horizon induré où les éléments de l'induration sont constitués par des sesquioxydes de fer et/ou d'alumine, mais non par du carbonate ou du sulfate de calcium.

Le mot de latérite continue à être utilisé, surtout par des géologues avec encore deux acceptions différentes. Pour les uns, latérite, par sa richesse en oxydes de fer, s'oppose à bauxite riche en alumine ; pour les autres le terme de bauxite "latéritique" ou aérienne, s'oppose à bauxite de karst (cf. Chap. 18).

Les pédologues américains ont d'abord utilisé le terme de *latérite*. Il s'appliquait en fait à quatre types de matériaux :

a). argile tachetée qui change irréversiblement en un horizon induré ou encroûté par exposition à l'air. b). horizon induré réticulé et tacheté et encroûté (équivalent de "*ground-water laterite*"). c). concrétions. d). concrétions consolidées. Avec l'apparition de la Soil Taxonomy le terme de latérite fut remplacé par celui de *plinthite*⁽¹⁾ qui est un mélange riche en fer, pauvre en humus, d'argile avec du quartz et d'autres diluants. Il se présente couramment sous forme de taches rouge foncé qui sont d'habitude sous forme laminaire, polygonale ou réticulée. La plinthite se transforme de manière irréversible en une cuirasse ferrugineuse ou en agrégats irréguliers, par séchage et humectation répétés surtout si elle est exposée au soleil. SYS⁽²⁾ a proposé, pour la forme indurée (définitivement) le nom de *pétoplinthite*.

De son côté, CHATELIN et al⁽³⁾ ont proposé de qualifier cet horizon de "*stérimorphe*" avec deux variétés "*fragistérimorphe*" et "*pétrostérimorphe*". FAUCK et al⁽⁴⁾ ont proposé d'appeler ce type d'horizon "*induron*".

Il présente les caractéristiques morphologiques suivantes :

(1). du grec "plinthos" = brique ; (2). SYS, 1968 ; (3). CHATELIN et MARTIN, 1972 ; (4). FAUCK et al, 1979.

Sample identi- fication no.	Soil type, parent material	Profile depth (cm)	Sample type	Minerals identified by X-ray diffraction*				
				G	H	M	Ka	Q
18858	Yellow solodic	35-40	matrix	++	++		+++	+++
18763	on basalt		non-mag.	++	++++			+
18764			magnetic	+	++++	+		++
18692	Red solodic	10-15	non-mag.		++++		++	++
18691	on basalt†		magnetic		++++	+++		
18657		35-40	magnetic		++++	+++		+
18694		60-65	magnetic	+	++++	+++		+
19003	Lateritic	60	matrix				+++	++
19024	podzolic on		non-mag.	+	+		++	++
18964	granite‡		magnetic		+	+++	+	+
19256	Krasnozem on	10-15	matrix	++	++		++++	++
18766	basalt		non-mag.	++++	+		++++	
18761			magnetic		+++	+++		
20849		15-20	non-mag.	+++			++++	+
20850			magnetic		++	+++		+
18575		35-40	non-mag.	++	++		++++	+
18574			magnetic		+++	++++		+
19002	Brown podzolic	10-15	matrix	++	+		++++	+
19036	on basalt		non-mag.	+++	+++		++	++
19037			magnetic	+	++++	+++		+
—		30-35						
20847			non-mag.	++++	++		+++	+
20848			magnetic	++	+++	++++		+
18953	Krasnozem	60-65	matrix	++			+++	+
19205	on trachyte		non-mag.		++++			++
18988			magnetic	++	+	++++		+
20852		70-75	non-mag.		+++		+++	+
20851			magnetic		++++	++++		+
20845	Red earth	50-65	non-mag.		+++		++	++
20846	on dolerite		magnetic		+++	++++	+	+
18912	Podzolic soil	30-45	matrix				++	++++
18987	on alluvium		non-mag.	++	++		+++	++
18965			magnetic		+++	++	++	+

* Mineral estimations are relative only and were done visually on X-ray powder diffraction photographs; +++ greater than 40%; ++ 20-40%; + 10-20% and + less than 10%. G, Goethite; H, hematite; M, maghemite; Ka, kaolin; Q, quartz.

† The non-magnetic sample contained about 20% mica.

‡ All samples contained between 20-40% gibbsite and the concretions in addition contained up to 20% boehmite.

Tableau 20-M : Constitution de concrétions de sols australiens d'après TAYLOR, 1981.

Constituants %	a	b	c	d	e	f	g	h	i	k
SiO ₂	2,70	5,4	19,8	0,6	16,4	17,1	2,2	11,2	8,35	1,5
Al ₂ O ₃	9,60	44,3	12,5	10,5	23,5	20,8	52,7	19,6	37,4	7,6
Fe ₂ O ₃	74,00	23,1	41,8	74,4	45,0	40,2	11,0	55,1	32,75	72,0
FeO	-	0,2	-	0,6	0,5	-	-	-	-	-
TiO ₂	0,68	1,4	0,9	3,9	1,8	1,7	4,7	1,3	3,0	3,9
MnO ₂	-	0,1	-	-	-	-	-	-	0,2	-
H ₂ O ⁺	12,4	24,5	10,5	9,6	13,3	11,0	29,0	13,4	17,5	14,6

Tableau 20-N : Analyses de quelques cuirasses.

- a. Dérivée de dunite - Guinée MAIGNIEN, 1966.
- b. Dérivée de syénite - Guinée " " / 1966.
- c. Dérivée de terrasse - Kankan (Guinée) MAIGNIEN, 1958.
- d. Dérivée de dolérite - Guyana HARRISON, 1933.
- e. Dérivée de dolérite - Guinée SIVARAJASINGHAM et al, 1962.
- f. Dérivée de basalte - Inde FOX, 1933.
- g. Dérivée de métabasite - Côte d'Ivoire BOULANGE et al, 1973.
- h. Dérivée de métabasite - Côte d'Ivoire BOULANGE et al, 1973.
- i. Dérivée de basalte - Nord Madagascar SEGALEN, 1957.
- k. Dérivée de basalte - Est Madagascar SEGALEN, 1957.

Les constituants correspondants sont le quartz, la kaolinite, la goethite, l'hématite, la gibbsite ou la boehmite, le bioxyde de titane, le bioxyde de manganèse.

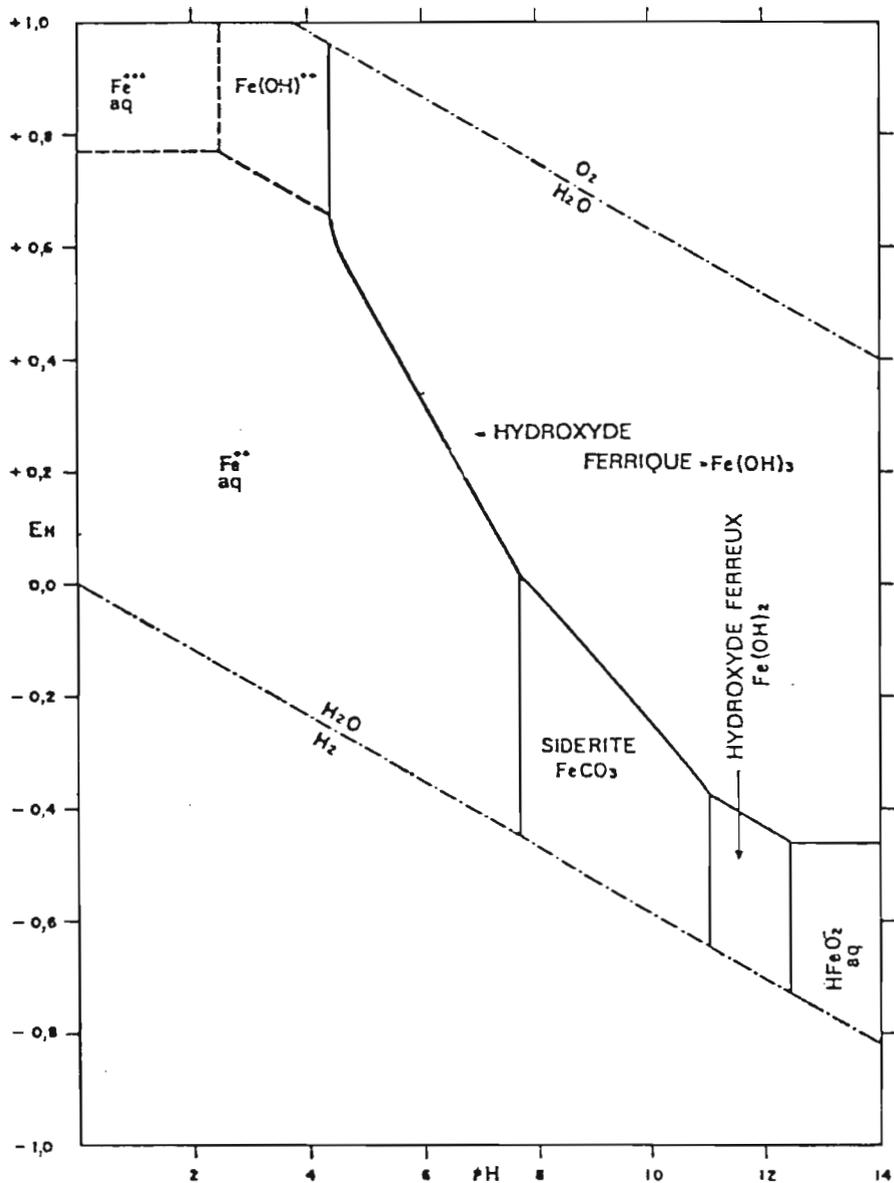


Fig.20-10 : Diagramme montrant les relations entre les hydroxydes de fer *métastables* et la sidérite, à 25°C et à une pression totale de 1 atmosphère. Les limites entre les solides et les ions correspondent à des activités égales à 10^{-6} . La quantité totale de carbonate dissous égale 10^{-2} . Les traits interrompus délimitent les domaines de prédominance des ions indiqués.

- épaisseur : quelques décimètres ou mètres.
- étendue : quelques mètres, hectomètres ou kilomètres carrés.
- dureté : se brise au marteau, à la barre à mine ; résiste à la bêche.
- couleur : rouge, brun ou noirâtre.
- structure : massive, vacuolaire, lamellaire, scoriacée ; plusieurs structures sont possibles dans la même cuirasse. Elle peut résulter de la cimentation de concrétions ou débris divers (quartz, fragments de roche ou de cuirasse). Elle peut être conglomératique ou brèchique.
- densité : apparente : 1,8 à 2,5.
réelle : 2,6 à 3,6.

La composition chimique de quelques cuirasses est présenté au tableau 20-N. D'autres oxydes, comme ceux de chrome, nickel, calcium, magnésium etc. peuvent également leur être associés.

La *GENESE* des cuirasses a fait l'objet de très nombreuses études qui ont débuté au siècle dernier et qui ont été rappelées par les travaux d'ensemble de ALEXANDER et CADY, CHATELIN, MAIGNIEN, PRESCOTT et PENDLETON⁽¹⁾. Au cours des dernières années, les cuirasses ont fait l'objet dans le monde de travaux très nombreux et souvent de thèses. Parmi les chercheurs de l'O.R.S.T.O.M. citons AUBERT, BOULANGE et al, BOULVERT, GRANDIN, LEPRUN, MAIGNIEN⁽²⁾. Mais il existe de nombreux autres travaux français ou étrangers ; on ne peut en citer que quelques-uns.

Les explications sur la genèse des cuirasses sont pendulaires et oscillent entre deux types d'interprétation majeurs. Par *accumulation relative*, un grand nombre d'éléments (ions ou constituants correspondants), comme Si, Ca, Mg, Na, K sont libérés au cours de l'altération et éliminés avec les solutions du sol. Le fer précipite sous forme d'oxydes ou hydroxydes qui s'accumulent sur place et s'indurent.

(1). ALEXANDER et CADY, 1962 ; CHATELIN, 1972, 1974 ; MAIGNIEN, 1958, 1966 ; PRESCOTT et PENDLETON, 1952 ; (2). AUBERT, 1963 ; BOULANGE, 1973 ; BOULVERT, 1971 ; GRANDIN, 1976 ; LEPRUN, 1979 ; MAIGNIEN, 1958.

Par *accumulation absolue*, le fer est mis d'abord en mouvement par un des mécanismes exposés au paragraphe 3, puis vient se concentrer, s'accumuler, s'indurer en des points et horizons particuliers;

Les cuirasses ainsi formées sont détruites au cours des temps par attaque chimique ou morcellement mécanique. Les débris de cuirasse, ou éléments de celle-ci remis en solution, sont redistribués et peuvent servir à la reconstitution d'une nouvelle cuirasse, généralement à peu de distance de la première. On peut donc envisager trois types d'explication : par accumulation relative, par accumulation absolue et par reconstitution à partir des débris d'une des cuirasses précédentes. Ces diverses cuirasses correspondent généralement à des situations topographiques particulières. La première à des positions hautes, de *plateau* bien drainé favorisant l'immobilité ; la seconde à des positions basses où le drainage est médiocre, favorisant la réduction et le mouvement sous l'influence de la *nappe* phréatique. La troisième à la situation de *pente* ou de *glacis* où les débris des deux premières se retrouvent dans une situation mixte.

A. Formation d'une cuirasse "de plateau".

Un exemple caractéristique est celui fourni par la "*bancotière*" de Kaya au nord-est de Ouagadougou (Hte-Volta)⁽¹⁾. Le profil est fourni par la fig. 20-11 qui indique que l'ensemble du profil dérivé de gneiss basiques birrimiens est constitué par une succession d'horizons s'achevant par une carapace et une cuirasse totalisant 2 mètres d'épaisseur. LEPRUN écrit, au sujet de cette coupe, que "*les mécanismes d'évolution géochimique dominants sont : la dissolution du quartz et des silicates, la concentration relative et l'accumulation du fer*". Parmi les conclusions générales, notons..."*les cuirasses se sont formées à partir des roches-mères, sans transport latéral ni du matériel hôte*

(1). LEPRUN, 1979.

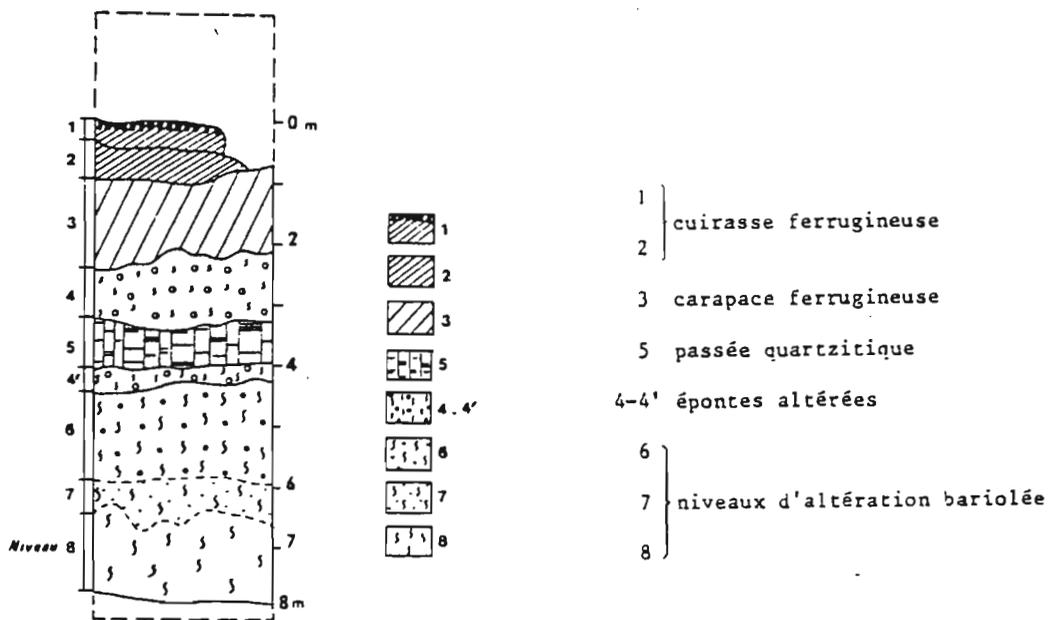
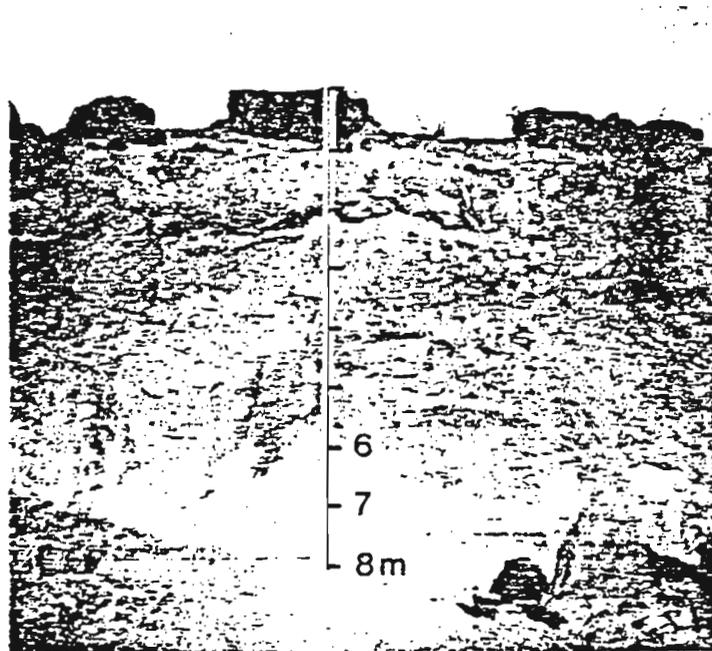


Fig. 20-11 : Cuirasse de Plateau à Kaya (Haute-Volta). LEPRUN, 1979.

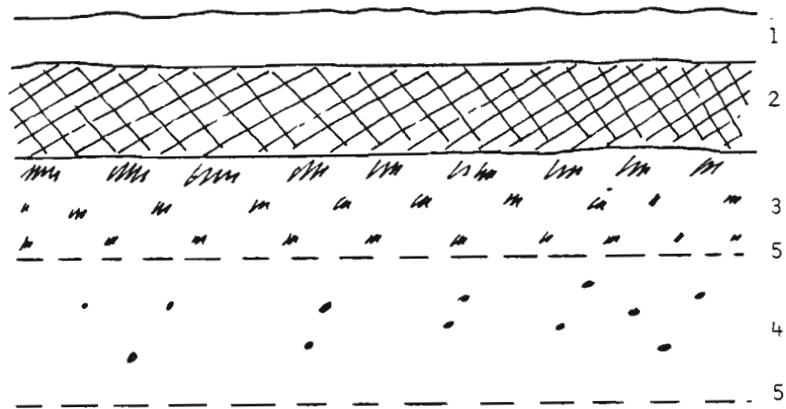


Fig.20-12 : Cuirasse de nappe à Corojal (Pinar del Rio) Cuba.
 1. Horizon meuble de surface.
 2. Cuirasse ferrugineuse.
 3. Hemi-gley avec concrétions
 4. Gley.
 5. Niveaux de la nappe phréatique.

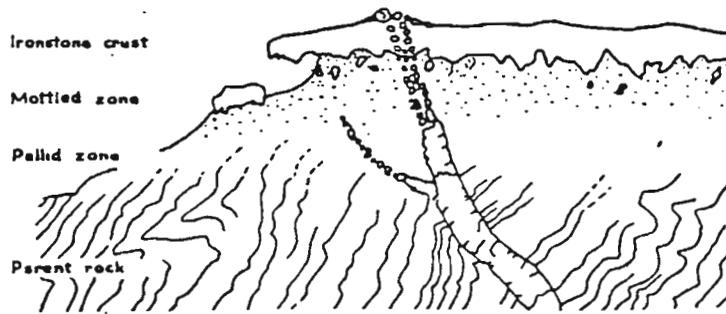


Fig.20-13 : Profil de WALTHER (cité par PRESCOTT et PENDLETON) avec "Ironstone crust", "mottled zone" et "pallid zone" analogues à 2,3 et 4 de la figure 20-12

ni, pour l'essentiel, du fer accumulé... Les cuirasses sont autochtones, lithodépendantes et en grande partie isovolumes". L'auteur pense que "ce type de cuirasse n'exporte pas de fer"... et que "tous les mécanismes entretiennent une accumulation progressive et considérable du fer". Cette cuirasse paraît analogue à celle qui a été présentée dans le Chapitre 18 pour illustrer la formation d'une "bauxite de latérite" et au niveau bauxitique de GRANDIN⁽¹⁾ en Côte d'Ivoire.

B. Formation de la cuirasse de nappe.

Un exemple caractéristique a été observé dans l'ouest de Cuba (plaine de Corojal, au sud-ouest de Artemisa, dans la province de Pinar del Rio). Dans une plaine d'origine alluviale entre la mer et la Sierra del Rosario (schisto-quartzreuse), on observe la coupe présentée par la figure 20-12. L'horizon humifère meuble de surface cache la cuirasse sur la quasi-totalité de la plaine, et surmonte un horizon induré ferrugineux de 70 cm, un horizon de hémigley et un horizon de gley. Cette cuirasse est en relation très étroite avec la nappe phréatique sous-jacente (dont on peut constater d'ailleurs qu'elle a dû varier de position dans un passé récent). Les conditions anaérobies qui résultent de la présence de cette nappe provoquent la réduction du fer et les précipitations au sommet de la zone de battement.

La présence d'une nappe phréatique dans un sol de nature quelconque (ferrallitique, ferrugineux tropical ou autre) pendant une période plus ou moins longue de l'année peut se traduire par un engorgement temporaire, pour quelque cause que ce soit (lessivage, argile difficilement perméable, topographie très plane etc.). Celle-ci provoque une réduction locale des ions ferreux suivie d'une reprécipitation des oxydes ferriques. Ce mécanisme répété inlassablement chaque année peut se traduire par la formation de nodules puis de cuirasses d'étendue variable (cf. Figure 9-4).

Ces deux types de cuirasse apparaissent donc comme "premières", mais formées dans des situations très différentes. L'une est de for-

(1). GRANDIN, 1976.

mation aérobie ce qui se traduit par l'élimination des éléments de la roche-mère autres que Fe, Si, Al. Les oxydes et hydroxydes, à peu près insolubles, précipitent sur place et ne subissent que de très faibles déplacements sous l'influence de petites quantités de matière organique. L'autre est anaérobie et procède par concentration près de la surface et au-dessus de la nappe phréatique, d'ions ferreux qui précipitent dès que les conditions oxydantes prévalent de nouveau sous forme d'hydroxydes de fer aussi peu solubles que dans le cas précédent.

Une fois la cuirasse mise en place, celle-ci est appelée à se transformer. La première modification est liée à la géomorphologie, aux changements de niveau de base. Tout le territoire, armé par la cuirasse va résister à la remontée des têtes des rivières, au nouveau cycle d'érosion qui débute grâce à l'abaissement intervenu. Peu à peu, la zone entourant la cuirasse est dégagée par l'érosion, tandis que celle-ci est graduellement mise en relief. Ceci peut arriver à toutes les cuirasses d'accumulation relative ou absolue. Elles se trouvent portées à plusieurs mètres ou dizaines de mètres au-dessus du terrain environnant. C'est ainsi que l'on peut voir des profils analogues à celui de Kaya ou à celui de Corojal, comme soulevés au-dessus des plaines environnantes. La coupe donnée par WALTHER⁽¹⁾ en 1915 (Fig.20-13) représente un de ces profils. Il correspond à un mode de formation analogue à celui de Corojal ; l'horizon d'hémigley équivaut à la "mottled zone" et celui de gley à la "pallid zone".

C. *Evolution d'une cuirasse première.*

Un changement de niveau de base fait que la cuirasse est portée à une altitude plus importante que celle du réseau hydrographique environnant, qui attaque la cuirasse par ses bords. On observe alors la formation de nombreux plateaux s'achevant par un versant concave dont le haut est parsemé de gros blocs de cuirasse qui s'amenuisent et disparaissent vers l'aval. Plusieurs évolutions sont alors possibles.

(1). Reproduite par PRESCOTT et PENDLETON, 1952.

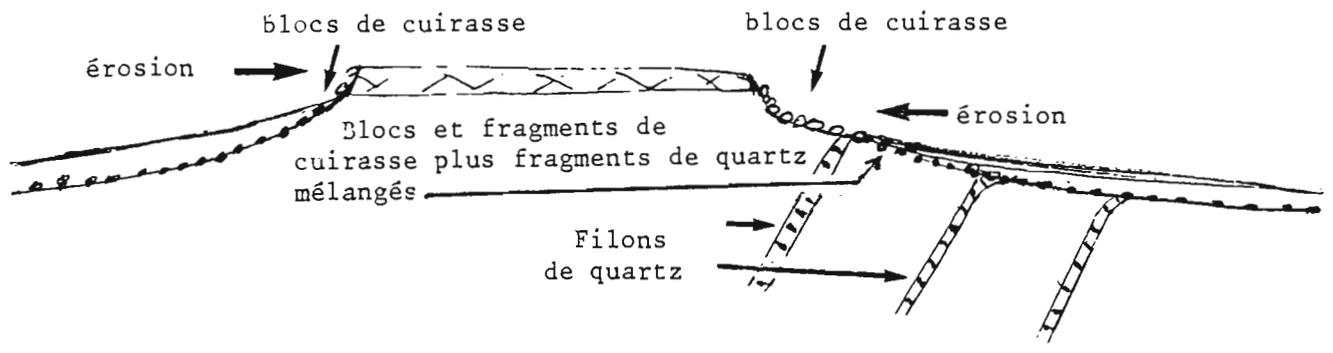


Fig. 20-14 : Destruction d'une cuirasse sommitale :
 Eboulis sur les flancs : enfouis en bas de pente.

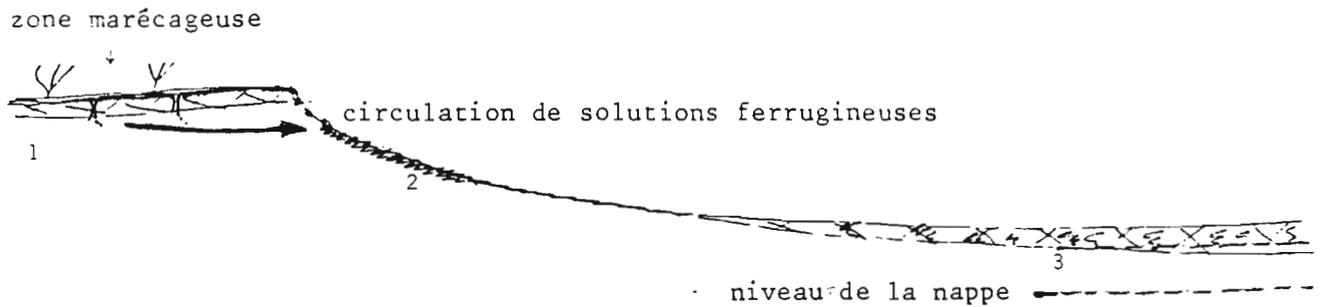


Fig.20-15 : 1. Cuirasse sommitale avec petites mares temporaires.
 2. Cuirasse de versant.
 3. Cuirasse de glacis

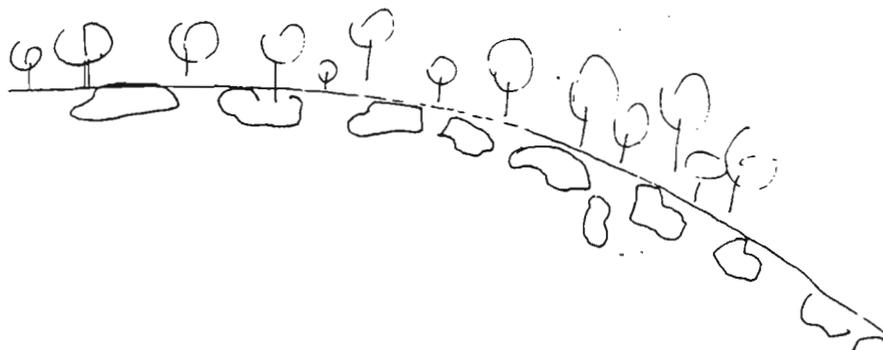


Fig. 20-16 : Destruction d'une cuirasse sous forêt ombrophile.

1. Une évolution purement *mécanique* (Fig.20-14). Le versant recule parallèlement à lui-même sur une distance généralement modérée (quelques kilomètres paraissent difficiles à dépasser). Les débris jonchent le haut du versant et sont enfouis à la base de celui-ci, à une profondeur de quelques décimètres. Ces débris présentent un aspect "cassé" subanguleux, car ils n'ont pas cheminé beaucoup, et ils sont souvent revêtus d'un enduit brun à noirâtre. Ils peuvent demeurer ainsi sans se recimenter et être mêlés de débris de quartz appartenant à la roche sous-jacente.

2. Une évolution à la fois *mécanique* et *physico-chimique* (Fig.20-15). Au morcellement précédent peut s'ajouter une évolution différente. Sur le plateau cuirassé, un mauvais drainage provoque une hydromorphie accompagnée de réduction et de complexation pendant la saison des pluies avec attaque par des substances acides. Le fer migre en surface ou à faible profondeur, s'incorpore aux nappes, et réapparaît sur le haut du versant. Les solutions de Fe^{2+} sont immédiatement réoxydées et précipitent sous forme d'hydroxydes. Il se forme, dans ces conditions, une cuirasse que l'on peut qualifier "*de versant*", puisqu'elle épouse la configuration du terrain avec cimentation de blocs de cuirasse ou de débris de roches ou de filons de quartz. La zone aval peut, à son tour, être intéressée par le cuirassement. Si le battement d'une nappe intervient en relation avec le nouveau niveau de base, les débris de la cuirasse première peuvent être cimentés par le fer venu d'amont ou bien par celui qui est mis en mouvement par la nappe inférieure. Il se forme alors une cuirasse sur un plan légèrement incliné et qui sera en forme de biseau et plus épaisse à mesure que l'on se rapproche du niveau de base ; c'est une *cuirasse de glacis*.

3. Une évolution purement *physico-chimique* (Fig.20-16) fait intervenir sur la cuirasse des agents comme l'eau chargée de gaz carbonique ou de produits organiques solubles. On a vu que, pour le gaz carbonique, par exemple, l'action, pour être plus importante que celle de l'eau

pure, demeure très limitée et assurément très lente. Mais on peut observer des cas de morcellement de cuirasses en gros blocs basculés les uns par rapport aux autres, où ce type d'évolution peut être envisagé. En forêt dense ombrophile, à l'action des solutions abondamment pourvues en acide carbonique, s'ajoute celle des racines des arbres.

Les quelques types de cuirasse que l'on vient d'évoquer font partie de très nombreuses variétés que l'on peut observer. Beaucoup sont fossiles et ont commencé à se former, ou évoluent très lentement, depuis de longues périodes géologiques. Elles ont un âge voisin (mais forcément postérieur) à celui de la surface d'aplanissement qu'elles couvrent. C'est le cas des cuirasses des zones semi-arides ou arides actuelles. Mais il existe des zones, actuellement peu nombreuses, où elles peuvent se former.

5. LE FER ET LA PEDOGENESE.

A de très rares exceptions près, il existe du fer dans tous les sols. Ce fer a toujours suscité l'intérêt des pédologues, car c'est une des principales matières colorantes des sols. Les formes qu'il revêt sont très variées, ainsi que les types de combinaisons et les quantités présentes. Dans plusieurs systèmes de classification des sols (dont celui du CPCS) on a fait appel au fer pour l'instauration de diverses subdivisions et souvent au plus haut niveau (sols à sesquioxides, sols ferrallitiques par exemple). Cette façon de procéder n'a, par contre, pas été retenue dans la Soil Taxonomy, ni dans la légende de la FAO/UNESCO.

5.1. ORIGINE DU FER DANS LES SOLS.

Indiscutablement il provient de la roche-mère ou du matériau originel ; dans les silicates, sous forme de péridots, pyroxènes, amphiboles etc. ; dans les roches sédimentaires, inclus dans des minéraux argileux, ou dans des oxydes ou hydroxydes.

Ce sont les grès et quartzites qui en contiennent le moins ; mais dans les sols qui en dérivent, comme les podzols, il est, souvent, très facilement visible.

Les produits ferrugineux des calcaires sont souvent très réduits (silicates primaires, minéraux argileux ou sesquioxides) et dilués dans le carbonate de calcium. Mais la perte des carbonates, par dissolution, se traduit par une accumulation relative de produits ferrugineux, qui subissent l'altération avec synthèse de produits nouveaux, ou transformation plus ou moins importante des minéraux préexistants ou, à la limite, héritage pur et simple.

Les *granites* et *métamorphites* sont particulièrement répandus à la surface du globe. Leurs sources de fer sont avant tout les micas (biotite, phlogopite), mais également, dans une moindre mesure, amphiboles, pyroxènes ou grenats. Leurs teneurs en fer sont peu élevées et l'accumulation de fer, dans les sols qui en dérivent, est relativement modérée.

Les *roches volcaniques* neutres ou basiques (andésites et basaltes) sont très abondantes dans certains pays. Elles contiennent du fer sous forme d'amphiboles, pyroxènes, péridots, mais aussi de magnétite, ilménite, pour ne citer que les plus importants. Les sols qui dérivent de ces roches-mères contiennent, la plupart du temps, des teneurs élevées en fer.

Les *péridotites* (harzburgite, dunite) sont très peu étendues. Les teneurs en fer de la roche (à olivine et pyroxènes) sont réduites. Mais l'altération, particulièrement dans la zone intertropicale, provoque un départ massif de silice et magnésium et une concentration importante de sesquioxydes de fer.

5.2. CLASSEMENT DES DIFFÉRENTES FORMES DU FER.

Ce problème a été abordé à maintes reprises et les solutions proposées s'appuient sur des techniques analytiques de plus en plus élaborées. L'énumération et la définition des différentes formes ont déjà été présentées (Chapitre 8).

Certains auteurs parlent de formes *actives* et *inactives*. Les premières rassemblent les oxydes et hydroxydes, les formes où le fer est lié à la matière organique tandis que les formes inactives sont les silicates dans leur ensemble. Tout ceci ne paraît pas très judicieux, car certaines formes silicatées (minéraux argileux par exemple) sont certainement plus "actives" que certains hydroxydes de cuirasses.

D'autres, surtout dans les pays de l'Est, parlent de fer *mobile*, qui serait estimé après dissolution dans des acides minéraux dilués (HCl 0,1 N, H₂SO₄ 0,1 N) ou encore ce seraient les formes solubles dans le réactif de Tamm. Cette appellation apparaît tout à fait impropre. En effet, ce sont les formes liées à la matière organique et les formes amorphes qui sont mises en solution par ces réactifs. Mais cela n'implique nullement une mobilité en soi. Il suffit de se rappeler que le produit de solubilité de l'hydroxyde ferrique amorphe⁽¹⁾ est très proche de celui de l'hydroxyde cristallisé, pour comprendre que le fer sous cette forme n'est doué d'aucune mobilité intrinsèque. Cette forme existe en équilibre avec les conditions propres du milieu. Par contre, on peut estimer que, si ces conditions venaient à changer, ces formes seraient probablement les premières modifiées.

Certains auteurs ont *comparé* les différentes formes entre elles et calculé divers rapports en se servant des valeurs des différentes "tranches" de fer.

BLUME et SCHWERTMANN (1969) se sont servis du rapport $\frac{Fe_o}{Fe_d}$ ⁽²⁾ pour caractériser un certain nombre de sols. Il ne semble pas que les valeurs de ce rapport soient en relation directe avec une pédogenèse déterminée⁽³⁾. Il est possible dans une région limitée de distinguer ainsi des sols dérivés d'une même roche-mère mais où la cristallisation des oxydes de fer n'est pas identique. NAGATSUKA (1972) s'est également servi de ce rapport pour distinguer les sols bruns des autres sols qu'il étudiait au Japon. D'autres chercheurs ont plus simplement cherché à comparer par le moyen de ce rapport le degré de cristallisation des sesquioxydes dans un profil. Il semble que c'est dans l'étude de pédons, isolés ou disposés sur une chaîne, que les enseignements les plus enrichissants peuvent être obtenus.

(1). Tableau 20-J.

(2). $\frac{Fe_o}{Fe_d}$ = Oxyde de fer dissous par le réactif à l'oxalate
Oxyde de fer dissous par le réactif au dithionite

(3). STONEHOUSE, St ARNAUD, 1971 ; RHODES et SUTTON, 1978 ; JUO, MOORMANN, MADNAKOR, 1974.

Un autre rapport, $Fe_2O_3L/Fe_2O_3T^{(1)}$, est également fréquemment calculé, surtout à l'O.R.S.T.O.M. Un rapport proche de l'unité signifie que presque tous les minéraux primaires ferrifères sont suffisamment altérés pour être transformés en sesquioxydes solubilisés par le dithionite de sodium. Ceci se produit dans certains sols ferrallitiques. Mais il faut se rappeler que certains minéraux, comme la magnétite, sont fortement attaqués par l'acide chlorhydrique et que pour un sol ferrallitique dérivé de basalte, par exemple, ce rapport peut être abaissé. De même, lorsque le taux de sesquioxydes est très élevé, l'extraction par le dithionite est très insuffisante, même après trois passages. Ce rapport est donc difficile à rattacher à autre chose qu'une altération poussée des minéraux ferrifères. Par contre, il peut rendre des services importants pour suivre l'évolution du fer dans un pédon ou bien pour comparer son comportement dans des pédon voisins.

Le rapport $Fe_d/Argile$ pourrait, à n'en pas douter, rendre des services mais n'a pas encore été suffisamment généralisé pour que l'on puisse en tirer dès maintenant des enseignements valables.

5.3. TENEURS EN FER DANS LES SOLS.

Certains laboratoires de sols effectuent systématiquement, en série, l'extraction du fer libre au moyen d'un réactif au dithionite de sodium. L'on en a, à plusieurs reprises, indiqué les limites. D'autres par contre, ne procèdent pas à cette détermination, ou bien ne l'effectuent que pour certains sols ; aussi, les résultats sont-ils souvent assez disparates.

Une autre façon d'aborder le problème des teneurs en oxydes de fer du sol est d'essayer de faire un bilan des différentes formes, en multipliant les analyses et en recourant à des extractions variées.

(1). Oxydes de fer extraits par le dithionite de sodium/Oxydes de fer extraits par l'acide chlorhydrique au 1/2, à l'ébullition.

On donnera deux exemples de cette approche. L'une, celle de ZONN et MAUNG VINHTIN (1971) (Tabl.20-0), concerne des sols de Birmanie, la seconde de MILLAN et al (1979), concerne quelques sols d'Espagne (Tabl. 20-P).

Pour ZONN et al, le réactif de TAMM⁽¹⁾ permet d'extraire les formes amorphes non organiques + les formes organiques. Ces dernières sont obtenues en utilisant la méthode FRANZMEIER et al. On a ainsi le fer "mobile" et le fer "amorphe". Les formes "libres totales" sont obtenues par une méthode au dithionite de sodium de MEHRA et JACKSON. En retranchant les formes amorphes et mobiles des formes libres totales, on obtient les oxydes cristallisés. Au fer total, obtenu par attaque totale du sol, on soustrait les formes libres totales, on obtient ainsi les formes silicatées.

MILLAN et al ont effectué des déterminations identiques en augmentant le nombre des fractions. Ces auteurs constatent que les formes amorphes minérales et les formes organiques sont à peu près constantes dans un profil tandis que les formes libres et silicatées varient, elles, en sens inverse.

La mesure des teneurs en sesquioxydes libres des sols apporte des informations intéressantes sur la genèse des sols. Le premier ensemble de sols où les teneurs sont réduites, en général, est observé dans les zones tempérées à climat frais. Il s'agit de sols relativement jeunes formés à partir de pédolites diverses (matériaux d'origine glaciaire, loess, alluvions etc.), pour lesquels le temps de pédogenèse est relativement court (quelques milliers d'années). Dans ce cas, l'altération est limitée et les sols ont une coloration brune due à une faible quantité d'oxydes libres, associés à de la matière organique.

Par contre, dès que le temps disponible pour l'altération est important (dans la zone intertropicale, il est de plusieurs centaines

(1). Toutes ces méthodes ont été présentées dans le Chapitre 8.

de milliers, voire plusieurs millions d'années), les couleurs sont plus vives, jaunes ou rouges, correspondant à des teneurs en oxydes plus élevées. Lorsque l'altération est encore peu avancée dans cette zone, on passe le plus souvent par le stade des sols bruns à faibles teneurs en fer.

Ceci fait qu'il existe une limite approximative que l'on peut situer vers 2 à 4% de Fe_2O_3 libre qui est suggérée pour établir une distinction entre deux ensembles de sols :

A. Sols contenant peu de fer sous forme d'oxydes mais plutôt dans les réseaux des minéraux primaires et des minéraux argileux 2/1/1 ou 2/1.

Tous ces sols ont parmi leurs caractéristiques de ne pas être colorés en jaune ou rouge mais plutôt en brun, brun foncé ou noir. Il s'agit, dans le système CPCS de sols appartenant aux classes suivantes : sols peu évolués, sols calcimagnésiques, sols brunifiés, sols isohumiques, certains vertisols, certains sols hydromorphes. Dans la Soil Taxonomy, les sols contenant peu de sesquioxydes libres de fer sont des inceptisols, des mollisols, des alfisols, des vertisols, des aridisols. Dans la légende FAO-UNESCO, on trouve des cambisols, luvi-chnozems, phaeozems, kastanozems, fluvisols.

B. Sols contenant des quantités importantes⁽¹⁾ d'oxydes de fer, en tous cas, suffisamment pour colorer le sol en brun, jaune ou rouge. Le drainage est généralement bien assuré, la couleur est bien répartie dans la plupart des horizons.

La matière organique est parfois abondante et suffit pour camoufler les oxydes de fer (dans certains sols brunifiés, fersiallitiques, ferrallitiques, andosols ou vertisols). Les teneurs peuvent dans ce cas atteindre 6 à 10% de Fe_2O_3 avec des couleurs brunes.

Mais la plupart du temps 2 à 4% de Fe_2O_3 suffisent pour donner une teinte vive aux sols. Les sols plus caractéristiques dans ce

(1). Cette quantité est difficile à préciser pour tous les sols. Il s'agit de quelques % (2 à 4), jusqu'à 60%.

Soil (profile)	Depth, cm	Mobile	Amorphous	Cristallized	Silicate	Total	Mobile	Amorphous	Cristallized	Silicate
		% of dry sample					% of total			
Red Ferrallitic (IX)	0-12	1.36	1.91	7.45	2.44	13.16	10.7	14.6	56.6	14.5
	22-30	1.25	1.95	8.66	1.59	13.45	9.3	14.1	62.5	15.7
	49-60	1.16	2.56	7.24	1.65	13.61	8.3	15.1	53.9	11.5
	89-102	1.16	3.74	6.65	1.14	12.69	9.2	19.4	52.4	9.0
Yellow Ferrallitic (IX)	0-5	0.31	1.15	2.53	1.36	5.35	5.3	21.6	47.8	25.1
	12-24	0.28	1.54	2.29	1.72	5.71	4.4	23.4	41.8	31.1
	30-60	0.21	1.82	2.06	1.49	5.07	6.4	26.0	40.6	27.4
	112-124	0.32	1.24	2.27	1.47	5.30	5.4	23.4	42.8	28.1
	120	0.25	1.27	2.29	1.48	5.18	5.4	24.5	42.2	24.1
Allitic on lateritized weathering crust (I)	0-20	0.23	0.20	0.43	0.43	0.99	23.1	29.2	13.1	43.5
	32-70	0.25	0.51	0.44	0.75	1.95	11.5	26.4	23.9	42.6
	115-132	0.16	0.95	1.17	1.66	3.94	4.5	27.9	29.5	42.6
	157-204	0.21	1.33	2.57	0.71	4.82	4.4	25.4	49.2	15.6
Red-Brown Savanna (V)	0-15	0.05	0.25	0.25	0.69	1.24	4.5	20.4	18.8	56.5
	15-29	0.11	0.09	0.29	1.43	2.02	6.4	27.3	11.5	59.7
	45-55	0.21	1.16	0.29	1.82	3.48	6.6	37.6	7.2	52.7
	117-125	0.12	1.50	0.77	1.24	3.63	2.1	33.7	29.0	42.0
Dark calcareous compact in forest (VII)	0-12	0.2	0.71	0.75	3.48	5.37	2.1	13.2	17.9	61.8
	37-52	0.15	0.51	0.84	3.47	5.26	9.1	9.5	15.4	65.9
	69-75	0.47	0.57	0.79	3.65	5.28	9.5	19.5	14.9	65.6
	112-140	0.37	0.53	0.57	4.22	5.79	5.4	9.1	10.6	74.6
Same, in field (XII)	0-10	0.55	0.35	0.65	0.23	1.78	9.1	5.0	2.1	75.2
	25-32	0.68	0.25	0.65	3.16	4.74	10.4	4.4	5.5	75.0
	40-50	0.70	0.46	0.65	4.86	6.67	10.4	3.1	19.8	75.1
	60-70	0.72	0.39	0.65	3.55	5.31	10.0	3.4	8.4	75.8

Tableau 20-O : Les formes du Fer dans les sols d'après ZONN et al, 1971.

- Porcentajes de las distintas formas de hierro con respecto al total. Relación hierro amorfo/hierro libre (=hierro activo)

Suelo	Horizonte y profundidad en cm	Oxidos libres	Silicatos	Amorfa	Cristalina	Orgánica	Inorgánica amorfa	Hierro Activo
Terra fusca-rossa Lavada (Serie Larraum)	A 0-30	62.71	37.29	28.10	34.61	10.45	17.65	0.45
	A/B 30-50	59.47	40.53	28.50	30.99	9.16	19.33	0.48
	B + 50	59.17	40.83	25.92	33.25	4.63	21.27	0.44
Serozem margoso arenoso (Serie Haro)	Ao 0-12	58.62	41.38	2.14	56.50	0.72	1.42	0.04
	A/B 12-26	47.49	52.51	1.50	45.98	0.47	1.04	0.03
	B 26-50	51.49	48.51	1.24	50.25	0.58	0.64	0.02
	B/C 50-70	58.05	41.95	1.16	56.88	0.68	0.49	0.02
	C ₁ 70-120	55.27	44.73	1.21	54.06	0.85	0.38	0.02
C ₂ + 120	47.91	52.09	1.45	46.45	0.39	1.07	0.03	
Tierra parda (Serie Ateca)	Ao 0-6	17.93	82.07	1.47	16.47	0.42	1.03	0.08
	B 6-20	14.28	85.72	1.65	12.64	0.72	0.90	0.11
	B/C 20-30	18.85	81.17	1.78	17.04	1.43	0.36	0.10
Serozem margoso salino (Serie Caspe)	Ap 0-20	43.19	56.81	1.53	41.60	0.61	0.98	0.04
	B ₁ 20-40	53.13	46.87	1.84	51.29	1.13	0.78	0.04
	B ₂ 40-80	7.87	92.13	3.54	4.13	2.00	1.67	0.47
	C ₁ 80-130	31.35	68.65	0.77	30.59	0.56	0.00	0.02
	C ₂ + 130	20.95	79.05	1.35	19.57	0.70	0.64	0.07
Serozem salina (Serie Petanca)	A ₁ 0-50	27.12	72.88	2.06	25.04	0.51	1.55	0.05
	A ₂ 50-80	26.90	73.40	1.68	24.94	0.35	1.32	0.06
	C ₁ 80-115	19.28	80.72	1.10	17.99	0.25	0.43	0.06

Tableau 20-P : Les formes du Fer dans les sols d'après MILLAN et al, 1979.

domaine sont les suivants :

- les *sols fersiallitiques*. Ils contiennent du fer présent en deux positions : dans les réseaux des minéraux argileux 2/1, et sous forme d'oxydes et hydroxydes.

Ces sols n'apparaissent pas à un niveau élevé ni dans la Soil Taxonomy, ni dans la légende FAO-UNESCO. Dans le premier système, ils font partie des alfisols ou des ultisols s'ils sont lessivés, des inceptisols s'ils ne le sont pas. Dans le deuxième, il s'agit de luvisols ou acrisols en cas de lessivage ; de cambisols dans le cas contraire. L'individualisation des oxydes de fer n'est pas considérée comme un critère suffisamment important pour permettre des subdivisions à un niveau élevé.

- les *sols ferrallitiques* contiennent des oxydes de fer et des minéraux argileux 1/1 sans minéraux argileux 2/1.

Dans la Soil Taxonomy, les oxisols se rapprochent des sols ferrallitiques, mais ils ne sont pas lessivés (pas d'horizon argilique) ; il en est de même des ferralsols de la légende FAO-UNESCO.

- les *sols oxydiques*. Ils présentent des horizons (B) de couleur jaune, brun ou rouge ; ils peuvent être friables ou indurés. Les teneurs dépassent 50%. Ces très fortes teneurs sont de nature à modifier certaines propriétés des sols (CEC, ΔpH, PCZ en particulier) ; elles sont souvent accompagnées de teneurs élevées en oxydes de chrome, nickel et cobalt. Divers auteurs⁽¹⁾ ont proposé de les appeler "*ferritiques*". Dans la Soil Taxonomy, ce sont des "*acrorthox*" ; dans la légende FAO-UNESCO, il s'agit de "*ferralsols acriques*".

L'accumulation relative ou absolu des oxydes de fer dans ces sols peut, si l'histoire du sol et la topographie le permettent, se traduire par la formation d'une cuirasse. Dans la Soil Taxonomy, les sols à cuirasse sont indiqués au niveau des groupes (plinthaquox) ou des sous-groupes (plinthic) ; dans la légende FAO-UNESCO l'adjectif

(1). TERCINIER, 1962 ; ZONN et al, 1966.

"plinthique" s'applique à des ferralsols, acrisols, luvisols.

- les *podzols*. Dans ces sols on observe une augmentation notable en hydroxydes de fer, dans l'horizon B, sous la forme de produits amorphes ou de ferrihydrite. Cette accumulation est le résultat de l'action de substances organiques chélatantes à la partie supérieure du pédon sur les constituants minéraux, suivie de la migration vers la partie inférieure, où le complexe fer-matière organique est rompu avec précipitation des différents constituants.

Les podzols apparaissent dans la plupart des classifications : sous le nom de "*podzols*" dans la légende FAO-UNESCO et sous celui de "*spodosol*" dans la Soil Taxonomy. Le plus souvent, malgré des couleurs parfois vives de l'horizon spodique, les teneurs en fer restent peu élevées (1 à 3%).

5.4. LA FORMATION DES CONSTITUANTS FERRUGINEUX ET LEUR ACCUMULATION A L'INTERIEUR DES PEDONS.

La formation a lieu dans l'ensemble des sols précédents, sous l'influence de divers processus d'altération des minéraux primaires et secondaires examinés au Chapitre 14. Tous ces processus s'accompagnent d'un drainage convenable des sols, sans que les processus d'oxydo-réduction interviennent de manière notable. Il en résulte une coloration homogène des horizons, avec des teintes allant du jaune, au brun, au brun-rouge, au rouge. Les teneurs en sesquioxydes ont tendance à s'élever avec les valeurs les plus fortes sous les climats les plus chauds et les plus humides. Y-a-t-il, dans ces conditions, des possibilités de migration du fer ? BOCQUIER (1976) en voit trois :

- a) possibilité de migrations à courte distance des ions variablement hydroxylés, permettant le revêtement et la protection de minéraux primaires isolés ou assemblés (pseudo-concrétions ou lithoreliques) ;
- b) adsorption par les minéraux argileux soit sur les tranches ou les surfaces planes des minéraux argileux 1/1, soit entre les feuillets des minéraux expansibles 2/1 ;
- c) inclusion dans les réseaux des

smectites (montmorillonites ferrifères, beidellites, nontronites etc.). Dans ces deux derniers cas, le lessivage de la fraction $< 2\mu$ permet la migration du fer fixé sur un support argileux ou incorporé à celui-ci. Les sesquioxydes participent alors à la formation d'un horizon B textural.

Alors que dans l'ensemble des cas précédents, le drainage apparaît suffisant pour que, à l'altération des minéraux, ne s'ajoute pas de phénomènes d'oxydo-réduction, dans tout un ensemble de sols, ceux-ci provoquent une redistribution du fer avec formation d'horizons et de sols originaux. Ceux-ci sont rassemblés sous le nom de sols hydromorphes (CPCS)⁽¹⁾.

Un *sol hydromorphe* est celui qui est soumis à une alternance de réductions et oxydations ou bien placé en une situation réductrice permanente et dont la morphologie subit un certain nombre de modifications importantes et irréversibles. Une caractéristique essentielle des profils résulte de la migration du fer. Au cours des paragraphes précédents il a été montré que, aux pH du sol, la migration du Fe(III) sous forme d'hydroxydes ou oxydes et non ionique est faible. Par contre, dès que l'Eh baisse, le fer passe sous forme ferreuse et ionique. Cet ion peut alors s'incorporer au complexe et être *échangé* et de ce fait, passer dans les solutions du sol (se référer aux figures 13-1, 2 et 3). Tant que les conditions de Eh et pH sont adéquates, l'ion ferreux peut migrer. Cette migration peut être importante et concerner quelques mètres ou dizaines de mètres. Le Fe^{2+} , incorporé à l'eau des nappes, peut être mis en évidence à son arrivée à l'air libre dans des sources, des drains ou collecteurs. C'est dans ces lieux privilégiés que l'on recueille la ferrihydrite, dans les pays à climat tempéré. Dans les pays à climat tropical, les sources ferrugineuses sont souvent entourées de petites cuirasses, car les hydroxydes de fer s'indurent

(1). Dans la légende FAO-UNESCO, il existe des gleysols ; mais l'adjectif "gleyique" s'applique à des solonetz, solonchaks, phaeozems, luvisols...

Sans la Soil Taxonomy, l'hydromorphie n'est pas prise en compte au niveau des ordres, mais des sous-ordres (aquept, aquent... aquox).

très rapidement. Il se produit, dans ce cas, une exportation du fer hors du pédon initial.

Mais, par ailleurs, il n'est pas toujours possible aux nappes d'évacuer tout le fer. La période d'aération-oxydation survient rapidement, alors que le fer ferreux est toujours sur place ; une précipitation des hydroxydes se produit en formant un dépôt sur des points privilégiés, se traduisant, année après année, par une redistribution du fer sous forme de réseau, de taches, voire de concrétions etc.

Les manifestations de l'*oxydo-réduction* en pédologie sont multiples, mais peuvent être divisées, avec SCHLICHTING⁽¹⁾ en deux ensembles qui concernent des parties du pédon, et une genèse, différentes. Le *pseudo-gley* est relatif à la partie supérieure du pédon où se déroulent des réductions (et oxydations). Le *gley* s'applique à la partie profonde du pédon dont la partie supérieure est le plus souvent oxydante.

Le *pseudo-gley* désigne un horizon de surface où se déroulent des réductions (et oxydations) du fer (et du manganèse). L'engorgement résulte d'un matériau peu ou pas perméable, horizontal ou de pente faible, ou bien encore de la différenciation pédologique elle-même par la création d'un B textural qui freine la circulation verticale de l'eau. Ces manifestations peuvent apparaître, sous toutes les latitudes, dans les classes de sols les plus variées : sols brunifiés, fersiallitiques, ferrugineux tropicaux, ferrallitiques, podzolisés. De tels sols sont formés également par la submersion périodique qui se produit lors de la riziculture irriguée. La partie supérieure du sol est alors seule concernée, tandis que la partie inférieure peut rester oxydante. Lors de l'engorgement saisonnier, une évacuation complète de la nappe peut avoir lieu avec élimination du fer sous forme ferreuse. On obtient alors un horizon fortement appauvri en fer, le *stagno-gley*⁽²⁾.

(2)

(1). SCHLICHTING, 1973 ; DUCHAUFOR et al, 1977

Lors de l'alternance saisonnière d'oxydation et réduction peut se produire un processus supplémentaire qui concerne la destruction des concentrations ferrugineuses et des minéraux argileux. C'est la *ferrolyse* de BRINKMAN⁽¹⁾. L'horizon ferrolysé est de couleur grise, avec quelques taches rouille avec des pédotubules blancs ou gris clair ou des cutanes. Cet horizon contient moins d'argile que l'horizon sous-jacent qui peut ou non contenir des revêtements de type gleyane⁽²⁾. L'horizon ferrolysé est généralement neutre en condition réductrice, mais acide quand il s'oxyde. Dans le premier cas, il contient du fer ferreux, dans le second de l'aluminium échangeable.

Pendant la phase anaérobie, le fer est réduit tandis que la matière organique s'oxyde. L'ion ferreux déplace les cations échangeables. Pendant la phase aérobie, le Fe^{2+} s'oxyde avec production d'ions H^+ . Ces ions déplacent le Fe^{2+} en position d'échange et attaquent les minéraux argileux. Ainsi à chaque cycle, des cations sont perdus et une partie des minéraux argileux est détruite. Les minéraux argileux 2/1 sont attaqués plus facilement que les minéraux 1/1.

Le résultat de la ferrolyse est un blanchiment de la partie supérieure des profils avec élimination d'une proportion importante de fer et d'argile. Cette caractéristique morphologique est connue depuis longtemps et a reçu des noms variés. Elle a parfois été confondue avec la podzolisation, ou le lessivage. ZONN⁽³⁾ qualifie les sols de *pseudo-podzoliques* et les décrit dans diverses parties de l'U.R.S.S. Ce processus est également celui qui concerne les *sols lessivés à pseudo-gley* ou *sols lessivés glossiques* des plaines loessiques en France⁽⁴⁾. Il doit également intervenir dans la formation de la partie supérieure des *solonetz solodisés*⁽⁵⁾. Enfin, un développement plus complet se traduit par la formation d'un horizon albique

(1). BRINKMAN, 1970 ; (2). Revêtements dûs à l'inondation, BRAMER, 1971 ; (3). ZONN, 1973 ; (4). BEGON et JAMAGNE, 1973 ; JAMAGNE, 1964, 1970 ; FEDOROFF, 1973 ; DUCHAUFOR et al 1973 ; (5). BOCQUIER, 1968.

au sommet d'un horizon B argilique fortement développé. Il s'agit alors de *planosols*⁽¹⁾. Il est également très probable que la ferrolyse intervient dans le développement de certains sols *ferrugineux tropicaux lessivés* d'Afrique occidentale.

Le *gley* désigne un horizon de profondeur marqué par les processus d'oxydo-réduction sur le fer (et sur le manganèse), parfois surmonté d'un horizon oxydé de couleur homogène jaune ou rouge, atteignant parfois l'horizon humifère de surface, comme c'est le cas de certains sols hydromorphes très organiques. L'engorgement des sols provient essentiellement d'une nappe phréatique fluctuante liée aux précipitations ou bien toujours haute en raison de conditions topographiques ou climatiques particulières. Il peut en résulter un horizon complètement blanchi ou privé à peu près totalement de son fer qui est réduit et éliminé par l'écoulement latéral de la nappe. Dans le cas de nappe fluctuante, on observe une alternance de taches grises et rouille distribuées en réseau (horizon *réticulé*) ou bien de manière quelconque. On propose pour cette forme le nom d'*hémi-gley*, lorsque les taches de couleur couvrent plus de 5% de la surface de l'horizon. Dans les hémi-gleys on peut observer des taches de couleur ocre ou rouge dues à la précipitation des oxydes de fer lors du retour des conditions oxydantes. Ces taches peuvent être graduellement remplacées par des *nodules* de plus en plus durs, bien séparés ou cimentés les uns aux autres. Les horizons réticulés sont susceptibles de s'indurer à l'air et de former le matériau qualifié dans la Soil Taxonomy de *plinthite* et/ou *plétroplinthite*. On peut observer également que les taches et nodules se rassemblent au sommet de l'hémi-gley pour former un horizon induré continu extrêmement dur, la *cuirasse de nappe*. Ce type de cuirasse peut être observé en cours de formation dans certaines plaines alluviales.

Enfin, on peut observer dans certains profils des horizons de *pseudo-gley* en surface et de *gley* en profondeur. En effet, certaines

(1). DUDAL, 1973.

rizières de plaine sont concernés par l'hydromorphie de surface (nappe due à l'irrigation) et par celle de profondeur (remontée de la nappe phréatique). On peut observer alors entre le pseudo-gley et le gley une zone oxydée, comme prise en sandwich.

L'hydromorphie concerne, certes, de nombreux autres éléments comme le manganèse ou le soufre susceptibles de changer de nombre d'oxydation suivant les variations de Eh. Mais il n'en reste pas moins que par son abondance et son omniprésence dans les sols, le fer est l'élément qui y imprime l'essentiel de leurs caractéristiques. Les variations du potentiel redox sont possibles dès qu'apparaît un mauvais drainage. Aussi les marques de l'hydromorphie sont-elles abondantes depuis le cercle polaire jusqu'à l'équateur.

6. CONCLUSIONS.

Le fer est un élément fondamental du sol. Le nombre de constituants ferrugineux est limité et, parmi ceux-ci, seul un petit nombre, comme l'hématite, la goethite ou les smectites ferrifères, sont véritablement importants. L'identification précise de ces constituants est nécessaire et paraît possible, grâce aux moyens d'analyse modernes.

Ces constituants sont très difficilement solubles dans l'eau légèrement acide en équilibre avec le gaz carbonique de l'atmosphère. Les possibilités de migration du fer sont alors celles des minéraux argileux : après fixation sur, ou entre, les feuillets, ou incorporation dans les structures octaédriques.

Le fer est soluble lorsqu'une forte acidité ($\text{pH} < 2$), d'origine minérale ou organique, se développe. Il peut également être mobilisé par des solutions siliceuses ou par des anions organiques susceptibles de le chélater.

Une caractéristique importante est l'existence de l'ion ferreux qui apparaît en conditions d'anaérobiose, en présence de microorganismes et d'aliments énergétique{ adéquats. La migration du fer après passage à l'état ferreux est alors possible ; elle est suivie d'accumulations importantes et variées de produits ferrugineux.

La dynamique du fer se traduit, dans la morphologie des sols par des changements tels qu'ils ont été pris en compte dans plusieurs systèmes de classification. Elle s'exprime aussi bien dans la désignation des horizons que celle des sols eux-mêmes.

CHAPITRE 21

LE MANGANESE

1. INTRODUCTION - QUELQUES DONNEES GENERALES SUR LE MANGANESE, LES IONS, LES OXYDES ET HYDROXYDES QUI LEUR CORRESPONDENT.
2. LE MANGANESE DANS LES ROCHES.
3. LE MANGANESE DANS LES SOLS.
 - A. Constituants manganésifères des sols.
 - B. Extraction et dosage des différentes formes de manganèse des sols.
 - C. Quelques caractéristiques physico-chimiques des oxydes et hydroxydes de manganèse.
4. LES EQUILIBRES D'OXYDO-REDUCTION ET LA SOLUBILISATION DES PRODUITS MANGESIFERES.
 - A. Les équations d'équilibre.
 - B. Séparation manganèse-fer.
 - C. Influence du fer sur la précipitation du manganèse.
5. MANGANESE ET PEDOGENESE.
6. MANGANESE ET NUTRITION VEGETALE.
7. CONCLUSIONS.

1. INTRODUCTION - QUELQUES DONNEES GENERALES SUR LE MANGANESE, LES IONS, LES OXYDES ET HYDROXYDES QUI LEUR CORRESPONDENT.

Le manganèse est un métal auquel correspond un nombre élevé d'ions dont le nombre d'oxydation varie de 1+ jusqu'à 7+.

Certains états d'oxydation ne sont obtenus qu'au laboratoire. Par exemple, les ions *manganique* MnO_4^{2-} et *permanganique* MnO_4^- résultent de l'intervention d'oxydants énergiques. Ce dernier est particulièrement utile en chimie analytique et permet, sous cette forme, un dosage colorimétrique du manganèse.

Dans la nature, on ne connaît le manganèse que sous les formes Mn_{II} , Mn_{III} et Mn_{IV} et les constituants qui leur correspondent. Dans les sols, il est très fréquent d'observer des produits non stoechiométriques où le manganèse est présent sous plusieurs états d'oxydation. Les caractéristiques des ions sont présentées dans le tableau 21-A, et il est à remarquer une certaine similitude avec les ions dérivés du fer. La masse atomique est proche (55 au lieu de 56), les dimensions des ions, la charge, les changements de valence, les rapprochent de ceux du fer. De plus, dans certains minéraux⁽¹⁾, Fe^{2+} et Mg^{2+} peuvent être remplacés par Mn^{2+} , tandis que Fe^{3+} et Al^{3+} peuvent l'être par Mn^{3+} .

L'hydroxyde correspondant à Mn^{2+} précipite vers pH 8,3, mais $Mn(OH)_2$, comme $Fe(OH)_2$, est instable et s'oxyde facilement en bioxyde MnO_2 .

La couleur des sels correspondant à Mn^{2+} est rose ; tandis que celle de Mn^{3+} et Mn^{4+} est brun foncé à noire. Le pouvoir colorant des oxydes tétravalents est très important et permet de conférer une teinte sombre aux produits qui les contiennent alors que la teneur en bioxyde est très faible.

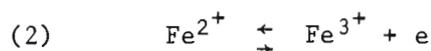
(1). Micas, grenats, spinelles, amphiboles, pyroxènes etc.

TAYLOR et al⁽¹⁾ signalent toutefois que certains échantillons noirs doivent leur teinte non au manganèse, mais aux oxydes de fer.

L'équation fondamentale d'*oxydo-réduction* est la suivante :



où $E_0 = 1,23$ v. Cette valeur est beaucoup plus élevée que celle correspondant à l'équation :



où $E_0 = 0,77$ v.

Les conséquences pratiques de cet écart sont très importantes, et seront développées aux paragraphes 4 et suivants.

Les *constituants manganésifères* des *roches* et des *sols* sont très nombreux et seuls quelques-uns ont été présentés dans le chapitre 3. Ceux-ci présentent les caractéristiques suivantes :

- Le nombre d'oxydes ou hydroxydes correspondant au manganèse est beaucoup plus élevé (36) que pour le fer (6).

- Il est exceptionnel⁽²⁾ de trouver un oxyde ou un hydroxyde de formule simple dans les sols ; les valences multiples entraînent la nécessité de compensation par des ions très variés dont certains sont peu communs comme le lithium, le baryum, le plomb.

- Le nombre d'oxydes non stoechiométriques est considérable. On connaît de très nombreux produits intermédiaires entre Mn^{2+} et Mn^{4+} ; en particulier, dans les sols submergés où interviennent $\text{P}(\text{O}_2)$, pH et température.

Les produits manganésifères du sol se présentent le plus souvent sous forme de *nodules*, *concrétions* ou *taches* ; parfois sous forme de niveau induré. Ils ont tendance à coprécipiter avec le fer, dont les caractéristiques ioniques sont proches (tableau 21-A) ; ou à s'associer avec d'autres métaux comme le zinc, le cuivre, le nickel

(1). TAYLOR, Mc KENZIE, NORRISH, 1964 ; (2). Pour TAYLOR (1981) seules la *ramsdellite* MnO_2 et la *pyrolusite* βMnO_2 peuvent être considérées comme stoechiométriques.

et le cobalt dont les caractéristiques ioniques sont proches (tableau 21-A).

Il y a possibilité d'incorporation de manganèse dans le réseau des hydroxydes de fer, (ou bien de fer dans celui des hydroxydes de manganèse) donnant des produits mixtes plus stables. Ils s'obtiennent par adsorption de Fe^{2+} sur MnO_2 ou bien Mn^{2+} sur $\text{Fe}(\text{OH})_3$, suivie de coprécipitation.

Le *manganèse* en position *échangeable* se révèle, comme Fe^{2+} ou Al^{3+} , à la fois utile et toxique pour un très grand nombre de végétaux, en particulier de plantes cultivées (cf. paragraphe 6).

		Mn	Mn ²⁺	Mn ³⁺	Mn ⁴⁺	
Masse atomique	54,93	Rayon Å	1,26	0,80	0,66	0,52
Numéro atomique	25	ρ		0,70	0,53	0,40
Nombre de protons	25		Fe	Fe ²⁺	Fe ³⁺	
Nombre de neutrons	30	Rayon Å	1,24	0,8	0,6	
		Nbre de coordination		6		
% dans l'écorce terrestre (CLARKE)				0,1		

Tableau 21-A : Caractéristiques de l'atome de manganèse et des ions qui en dérivent.

Valence	Formule	Nom	Système cristallin	Couleur
2	MnO	Manganosite	Cubique	Gris-vert
	Mn(OH) ₂	Pyrochroïte	Hexagonal	Jaune-brun
	MnCO ₃	Rhodocrosite	Rhomboédrique	Rose
	MnS	Alabandite	Cubique	Noir
	MnSiO ₃	Rhodonite	Triclinique	Rose à Rouge
3	Mn ₂ O ₃	Braunite	Quadratique	Brun-noir
	α MnOOH	Croutite	Orthorhombique	Noir
	β MnOOH	Feitknechtite		
	γ MnOOH	Manganite	Monoclinique	Gris-noir
2-3	Mn ₃ O ₄	Hausmannite	Cubique	Noir
4	α MnO ₂	Cryptomélane	Amorphe	
	β MnO ₂	Pyrolusite	Quadratique	Noir
	γ MnO ₂	Nsutite		
	δ MnO ₂	Birnessite	Hexagonal	Gris-blanc
	ξ MnO ₂	Ramsdellite	Orthorhombique	Brun-jaune

Tableau 21-B : Quelques minéraux manganésifères des roches et des sols. (D'après BRICKER, 1965)

2. LE MANGANESE DANS LES ROCHES.

L'aluminium et le fer, étudiés dans les chapitres précédents, présentent des teneurs élevées avec un nombre de CLARKE respectivement de 8,1 et 5,0 tandis que celui du manganèse n'est que de 0,1. Dans les roches cristallines, on a observé des teneurs variant de 1200 grammes/tonne dans les diorites à 965 grammes/tonne dans les granites (les roches ultrabasiques ont une position intermédiaire avec 1100 grammes/tonne).

Les ions manganeux et manganique occupent, dans les silicates primaires, des positions analogues à celles du fer et de l'aluminium, dont ils ont à peu près la dimension et la charge. Mais, il existe également un certain nombre d'oxydes, hydroxydes⁽¹⁾, carbonate, silicate, présentées dans le tableau 21-B.

La terminologie adoptée pour les bioxydes MnO_2 est celle de BRICKER (1965). Seuls $BMnO_2$ (Pyrolusite) et MnO_2 (Ramsdellite) sont des composés stoechiométriques. Les autres composés sont *non stoechiométriques* ; ce sont ceux que l'on trouve dans les sols. Le terme de *Nsutite* (Nsuta = localité du Ghana) apparaît s'appliquer à un produit analogue à la Ramsdellite dont il a le même spectre X. Le terme de *Wad* correspond à un mélange de pyrolusite, manganite, cryptomélane ainsi que d'autres minéraux (surtout ferrifères).

Les rapprochements entre ces minéraux et certains du fer et de l'aluminium sont évidents. A la différence des minéraux du sol, ceux des roches ne contiennent que des quantités modérées d'ions étrangers.

(1). cf. les travaux de BRICKER, 1965.

Les concentrations du manganèse dans les roches ignées sont peu fréquentes. Par contre, certaines formations sédimentaires comme celles du Brésil ou du Gabon⁽¹⁾ contiennent du bioxyde qui est exploité. Dans les fentes de certaines roches, on peut observer de fines accumulations de bioxyde en forme de feuilles, les *dendrites*.

(1). WEBER, 1968, a étudié en détail le "Francevillien" du Gabon qui contient de la rhodocrosite qui s'oxyde à l'air en manganite puis en pyrolusite formant des couches de 3 à 4 mètres.

3. LE MANGANESE DANS LES SOLS.

Les analyses totales de sols, qui sont présentées dans les publications pédologiques, indiquent des teneurs, exprimées en MnO , Mn_2O_3 ou Mn_3O_4 d'environ 0,1%. Les concentrations, telles que nodules ou cuirasses, renferment des teneurs variant de 3 à 8%. Toutefois, quelques pays, comme le Gabon, sont connus pour les teneurs élevées en manganèse de certaines roches (WEBER, 1968) et de certains sols (GUICHARD et TERCINIER, 1979) cf. tableau 21-C.

Malgré une couleur noire très prononcée, les teneurs peuvent donc être très réduites. La séparation des produits manganésifères du sol n'est guère aisée et nécessite des techniques particulières de concentration. La détermination des teneurs en manganèse présent ne pose pas de problèmes analytiques. Mais, celle-ci ne peut se limiter au seul manganèse et nécessite l'identification et le dosage d'un nombre élevé d'éléments⁽¹⁾.

En effet, si les constituants manganésifères du sol ont des similitudes évidentes avec ceux des roches, ils en diffèrent par d'abondantes substitutions dans les réseaux qui nécessitent la présence de quantités variables d'autres cations comme : l'aluminium, le baryum, le calcium, le lithium, le magnésium, le potassium, le sodium qui prennent place dans les réseaux. Un certain nombre d'autres métaux comme le chrome, le cobalt, le cuivre, le nickel, le zinc leur sont également associés. On a donc toute une série de constituants se distinguant, de ceux du fer, de l'aluminium et du titane, par leur grande complexité.

(1). Le manganèse est dosé par colorimétrie après transformation de Mn^{2+} en MnO_4^- par un oxydant approprié (périodate ou persulfate de potassium) ; par spectrographie d'étincelle, par absorption atomique, par spectrométrie à plasma.

A. CONSTITUANTS MANGANIFERES DES SOLS.

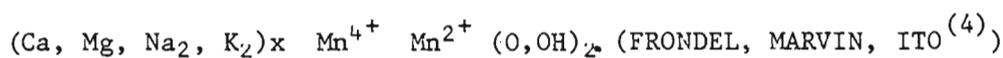
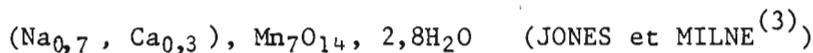
A l'exception de la pyrolusite 8MnO_2 , la plupart des constituants présentent des formules assez complexes avec de nombreuses substitutions.

BIRNESSITE. (Birness = localité d'Ecosse).

La constitution chimique du minéral est présentée au tableau 20-D pour un certain nombre d'échantillons en provenance d'Australie⁽¹⁾ et de l'Indiana⁽²⁾.

Cet ensemble de résultats montre que les teneurs en Mn_3O_4 varient de 48 à 90% avec comme impuretés principales, Al_2O_3 , Fe_2O_3 , SiO_2 . On peut également observer des teneurs importantes, et nullement à l'état de traces, d'oxydes de cobalt, de nickel, de sodium, de calcium, de magnésium, de potassium, de lithium et de baryum.

Les formules suggérées par divers auteurs sont les suivantes :



La structure proposée par GIOVANOLI et al⁽⁵⁾ est une double couche dont une est constituée d'octaèdres $\text{Mn}_{\text{IV}}\text{O}_6$. La position des ions Na^+ , Ca^{2+} etc. est incertaine ; ils ne sont pas essentiels à la structure, mais résultent d'impuretés présentes au moment de la formation.

La synthèse⁽⁶⁾ de la birnessite peut être effectuée en oxydant $\text{Mn}(\text{OH})_2$ en milieu alcalin (en traitant par exemple du sulfate manganoux par de l'hydroxyde de potassium sous un courant d'oxygène). En présence d'hydroxyde de sodium, on obtient d'abord une busérite sodique à 10 Å qui se transforme par déshydratation à l'air en birnessite.

(1). TAYLOR, Mc KENZIE, NORRISH, 1964 ; (2). ROSS, FRANZMEIER et ROTH, 1976 ; (3). JONES et MILNE, 1956 ; (4). FRONDEL, MARVIN et ITO, 1960 ; (5). GIOVANOLI, STAEHLI et FEITKNECHT, 1970 ; (6). Mc KENZIE, 1978, 1981.

Nature du milieu	Teneurs en %	Exprimées en	Pays ou Régions	Auteurs
Concrétion	0,06 à 26,4	Mn ₃ O ₄	Australie	TAYLOR et al, 1964.
Concrétion	0,1 à 1,4	MnO	Natal Af.Sud	BEATES, 1940.
Concrétion	0,18 à 1,73	MnO ₂	Maroc	GHANEM, 1978.
Sols	0,03 à 0,14	MnO	Ukraine	KRUPSKIY et al, 1978.
Sols	0,06 à 0,15	MnO	U.S.A.	DROSDOFF et al 1940.
Concrétion	0,38 à 4,5	MnO	U.S.A.	- id.-
Concrétion	0,07 à 7,9	MnO	Sibérie	ROSLIKOVA, 1967.
Cuirasses	0,04 à 0,8 ⁽¹⁾	Mn ₃ O ₄	Côte d'Ivoire	GRANDIN, 1976.
Argile	0,30	MnO	Gabon	GUICHARD et
Terre fine	3,5 à 6,7	MnO	Gabon	TERCINIER, 1979.
Pisolite	25	MnO	Gabon	

Tableau 21-C : Teneurs en oxydes de manganèse de quelques sols, concrétions et cuirasses.

(1) exceptionnellement de 3% à 8%.

Oxydes %	Birnessite		Lithiophorite			Hollandite
	A	B	C	C	A	A
Mn ₃ O ₄	83,8	87,7	58,2	58,3	73,2	65,3
SiO ₂	1,38	0,99	1,12	0,79	3,8	6,7
Al ₂ O ₃	1,0	2,21	26,72	26,32	11,5	5,7
Fe ₂ O ₃	0,94	0,95	0,37	0,53	4,7	6,6
CaO	3,16	1,93	-	0,18	0,20	5,7
MgO	1,13	0,63	-	0,02	0,25	1,03
BaO	4,5	5,0	0,66	0,06	3,6	6,0
Li ₂ O	0,06	0,012	1,85	1,74	0,16	0,12
K ₂ O	0,22	0,19	0,29	0,24	0,32	0,37
Na ₂ O	0,09	0,26	0,12	0,14	0,20	0,14
CoO	0,57	-	3,30	2,52	1,53	1,4
NiO	0,43	-	1,47	1,79	0,13	0,31

Tableau 21-D : Composition de quelques oxydes de manganèse : A. d'Australie (TAYLOR et al, 1964), B. d'Indiana (ROSS et al 1976), C. Origine non précisée (FLEISCHER et FAUST, 1963).

Dans les sols, on considère que ce minéral est généralement associé à une texture sableuse assez grossière, et à une nappe phréatique fluctuante ; les dépôts remplissent des vides autour des grains de sable. En Australie, la *birnessite* est présente dans des horizons neutres ou faiblement alcalins. Des nodules de *birnessite* peuvent être recouverts de couches de matériel siliceux ou ferrugineux ; ils sont observés le plus souvent à faible profondeur, à moins de 40 cm.

LITHIOPHORITE.

La composition chimique est donnée au tableau 20-D. Elle est très complexe, comme celle de la *birnessite*. Mais d'après TAYLOR⁽¹⁾, les caractères distinctifs sont l'abondance d'aluminium et surtout de lithium. Les rapports Li/Ca sont beaucoup plus élevés dans les *lithiophorites* que dans les *birnessites*, tandis que les teneurs en baryum sont beaucoup plus faibles. Les teneurs en cobalt sont très élevées.

La formule suggérée par WADSLEY⁽²⁾ est $(Al, Li) MnO_2(OH)_2$.

La structure, proposée par le même auteur, comporte une alternance de deux couches octaédriques différentes. La première comprend une suite continue d'octaèdres $Mn_{IV} O_6$; la seconde est constituée de $[(Al, Li)(OH)_6]$. Ceci conduit à une charge positive, équilibrée par la présence de Mn de charge inférieure dans la première couche.

La synthèse de la *lithiophorite* a été effectuée par GIOVANOLI et al⁽³⁾ qui ont constaté que le lithium était essentiel et ne pouvait être remplacé par du sodium.

Dans les sols, la *lithiophorite* se présente comme revêtement sur des particules ou bien dans des nodules de forme et taille variables, parfois recouverts de goethite et/ou d'hématite, ou bien encore de

(1). TAYLOR, 1981 ; (2). WADSLEY, 1952 ; (3). GIOVANOLI, STAEHLI et FEITKNECHT, 1970.

silice, mais sans dépôts concentriques. La profondeur où l'on peut observer ce produit est généralement plus importante que celle de la birnessite. Les conditions de drainage sont, le plus souvent, convenables, et le milieu légèrement acide.

TODOROKITE. (Todoroki = localité de Hokkaido, Japon).

La *composition chimique* apparaît extrêmement variable.

STRACZEK et al⁽¹⁾ proposent :

$(Ca^{2+}, Na^+, Mn^{2+}, K^+) (Mn^{4+} Mn^{2+} Mg^{2+})_6 O_{12}, 3H_2O$, tandis que $(Na^+, Ca^{2+}, Mn^{2+})_2, Mn^{4+}_5 O_{12}, 3H_2O$ apparaît plus approprié pour BURNS et al⁽²⁾.

Divers auteurs ont signalé la présence importante de Cu, Co, Ni, Zn, mais qui ne feraient pas partie de la constitution.

Aucune structure n'a été proposée jusqu'à présent.

D'après certains auteurs, la présence de ce minéral est associée aux calcaires et dolomites. TAYLOR et al⁽³⁾ l'observent en association avec de la sépiolite. Les conditions précises de sa genèse dans les sols apparaissent encore mal connues.

HOLLANDITE, CRYPTOMELANE, CORONADITE.

Ces minéraux s'apparentent à $\alpha\text{-MnO}_2$ et diffèrent les uns des autres par la nature du cation qui fait partie de la structure : respectivement Ba^{2+} , K^+ et Pb^{2+} . BYSTRÖM et BYSTRÖM⁽⁴⁾ proposent la *formule générale* suivante $(Ba, K, Pb)_{2-y} (Mn, Fe)_{8-z} (O, OH)_{16} (H_2O)_u$ où y est proche de 1 (sauf pour la coronadite où y est plus faible).

z est inférieur à 0,5

n est inférieur à 1.

(1). STRACZEK, HOREN, ROSS et WARSHAW, 1960 ; (2). BURNS, BURNS et ZWICKER, 1975. Ces auteurs considèrent ce produit comme identique à la busérite des nodules marins ; (3). TAYLOR, Mc KENZIE et NORRISH, 1964 ; (4). BYSTRÖM et BYSTRÖM, 1951.

La *cryptomélane*⁽¹⁾ peut être obtenue en chauffant un mélange d'acide acétique, de permanganate de potassium et de sulfate manganoux.

Il n'y a pas assez d'exemples, dans les sols, pour pouvoir préciser les conditions de formation.

PYROLUSITE.

Cet oxyde βMnO_2 est abondant dans les minerais mais n'apparaît pas très fréquemment dans les sols où la présence de divers ions peut gêner sa cristallisation. Il doit donc y être considéré comme accidentel⁽²⁾. On peut l'obtenir au laboratoire en évaporant à sec une solution de nitrate manganoux et chauffant le résidu à 300°C sous un courant d'oxygène.

MANGANITE.

Cet hydroxyde γMnOOH a été indentifié par ESWARAN et al⁽³⁾. Comme la pyrolusite, il peut être considéré comme exceptionnel.

B. EXTRACTION ET DOSAGE DES DIFFERENTES FORMES DE MANGANESE DES SOLS.

La complication des structures, et la faible quantité des substances présentes, rendent leur identification difficile. Cependant TAYLOR et al⁽²⁾ ont mis au point des techniques de concentration en vue d'obtenir des quantités plus importantes de produits, afin de les mieux étudier. Trois procédés ont été envisagés :

a). *Dissolution* de la *kaolinite*. Lorsque ce minéral existe en abondance, et lorsque la birnessite y est supposée présente (par observation des raies de diffraction des rayons X), le produit est traité par une solution d'hydroxyde de sodium 5 N pendant trente minutes.

(1). Mc KENZIE, 1970, 1978, 1981 ; (2). TAYLOR, Mc KENZIE et NORRISH, 1964 ; (3). ESWARAN et RAGU MOHAN, 1973.

b). *Concentration magnétique*. Lorsque le quartz est l'impureté principale, on peut concentrer les produits magnétiques à l'aide d'un séparateur de Frantz.

c). *Flottation*. Après dispersion au polyphosphate de sodium, les fractions argile et limon sont évacuées. Le résidu est placé dans un bêcher et traité par de l'eau oxygénée à 3%. Le produit surnageant, soulevé par les bulles d'oxygène provenant de la décomposition de l'eau oxygénée, contient en abondance le manganèse.

Une fois le matériau enrichi, on peut essayer d'identifier les constituants à l'aide d'analyses élémentaires et de diffraction des rayons X. Mais, la plupart du temps, on ne pousse pas les investigations aussi loin et l'on se contente de fractionner, plus ou moins arbitrairement, les formes de manganèse d'après la facilité avec laquelle elles se dissolvent dans divers réactifs. C'est ainsi que différents auteurs⁽¹⁾ ont proposé quelques techniques d'extraction, destinées à apprécier la facilité avec laquelle le métal peut être assimilé par les végétaux :

- Le *dithionite de sodium* permet de réduire Mn^{4+} et Mn^{3+} en Mn^{2+} , en particulier dans la manganite et la haussmannite.

- L'*hydroquinone* et l'*hydroxylamine* sont des réducteurs moins énergiques que le précédent et permettent d'extraire une forme dite "*facilement réductible*".

- Le *tétraphénylborate de sodium*, associé à l'EDTA disodique permet d'extraire "*les réserves minérales mobilisables*" c'est-à-dire le manganèse des minéraux en cours d'altération et certains oxydes.

- L'*acétate d'ammonium* normal neutre est utilisée pour déterminer le manganèse *échangeable*.

(1). ADAMS, 1965 ; FASSBENDER et ROLDAN, 1973 ; FLORES, BORNEMISZA et ALVARADO, 1979 ; FRANQUIN, 1958 ; HEINTZE, 1957 ; HEINTZE et MANN, 1951 ; LINDSAY et NORVELL, 1978 ; SHERMAN, Mc HARGUE et HODGKINS, 1946 ; SHERMAN, TOM et FUJIMOTO, 1949 ; VEDY et TOUTAIN, 1971.

- L'*eau distillée* permet d'extraire le manganèse dit *hydrosoluble*. A ce manganèse hydrosoluble, FRANQUIN suggère d'ajouter le manganèse dissous dans une eau chargée de gaz carbonique qui a pour avantage d'être l'image d'un phénomène physiologique véritable : celui des racines entourées du gaz carbonique excrété et/ou provenant de la décomposition des racines.

- L'*EDTA* à différents pH (6 et 12), ou le *DTPA* à pH 6,3 et 7,0 permet l'extraction du manganèse lié à la matière organique, et aux complexes pseudo-solubles.

- Le *manganèse* non extrait (organique et minéral) constitue "*le manganèse résiduel*". Le dosage du manganèse s'effectue très commodément par adsorption atomique, ou bien par colorimétrie. Dans ce cas, tous les ions manganèse sont transformés en MnO_4^- par action du persulfate ou périodate de potassium en milieu nitrique.

L'identification du bioxyde de manganèse est aisée sur le terrain, comme au laboratoire : la poudre noire tache les doigts ; elle réagit avec l'acide chlorhydrique en dégageant du chlore que l'on peut reconnaître à l'aide d'un papier à l'iodure de potassium qui brunit par formation d'iode ; elle décompose catalytiquement l'eau oxygénée.

Le *contenu en manganèse* des *sols* étant généralement peu important, il est rarement l'objet de fractionnements sauf lors de travaux particuliers sur la pédogenèse ou bien les phénomènes de toxicité. Le dosage s'effectue sur les solutions provenant d'attaque acide ou de fusion. Il est alors exprimé en pour cent d'oxyde. Dans certains cas, le manganèse est considéré comme un oligo-élément et on l'exprimera en ppm de Mn. Le tableau 21-C présente quelques résultats obtenus sur des sols et des concentrations dans différentes parties du monde. Ces données montrent que, dans les sols étudiés, les teneurs sont faibles (moins de 1%) ; par contre, dans les concrétions, l'éventail des résultats est très largement ouvert, depuis 0,1% jusqu'à 26%.

Deux observations générales peuvent être formulées à la vue de ces résultats : a) la couleur noire des accumulations ne s'accompagne pas forcément de fortes teneurs en manganèse⁽¹⁾. b) l'expression la plus convenable dans les accumulations est MnO_2 ou Mn_3O_4 plutôt que MnO .

C. QUELQUES CARACTERISTIQUES PHYSICO-CHIMIQUES DES OXYDES ET HYDROXYDES DE MANGANESE.

La détermination du PCZ⁽²⁾ des oxydes synthétiques indique que les valeurs mesurées varient entre 1,5 pour la birnessite et 7,3 pour la pyrolusite augmentent avec le degré de cristallinité. La plupart des oxydes des sols ont des PCZ compris entre 1,5 et 4,6, indiquant une forte charge négative aux pH usuels des sols.

Les oxydes et hydroxydes de manganèse présentent des surfaces hydroxylées résultant de ruptures des réseaux ; il est à prévoir la possibilité de fixer des anions. Mais c'est la fixation de cations qui a été le plus souvent examinée : Zn^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , V^{3+} et Co^{2+} ⁽³⁾.

La fixation de ces métaux a lieu avec départ en solution de K^+ et de Mn^{3+} . On a constaté que 80% du cobalt ajouté au sol se fixent rapidement sur les oxydes de manganèse ; la carence en cobalt d'un sol (utilisable par les végétaux) peut donc être mise en relation avec l'importance des oxydes de manganèse, et de leur charge dépendante du pH.

La fixation de quantités importantes de cations *alcalins* comme Na^+ , K^+ et Li^+ , d'alcalino-terreux comme Ca^{++} et Ba^{++} apparaît dans l'examen des résultats d'analyses des divers produits manganésifères du sol. Mais, si l'explication de fortes quantités de sodium, potassium ou calcium semble relativement aisée, celles de lithium et baryum et parfois de plomb n'est pas évidente et nécessite de rechercher la source de ces métaux dans l'environnement du sol.

- (1). Une remarque analogue pouvait être faite entre la teneur en fer des sols et leur couleur ; (2). MURRAY, 1974 ; Mc KENZIE, 1981 ; (3). Mc KENZIE, 1967, 1970, 1972, 1978.

Ion ou constituant	ΔG_f° théorique	ΔG_f° mesuré	
		Mini	Maxi
Mn ²⁺	-54,4 ^a		
Mn O	-86,8 ^a		
Mn ₂ O ₃	-212,3 ^a	-223,2	-232,3
Mn ₃ O ₄	-306,2 ^{a,c}	-321,3	-331,9
:: β Mn O ₂	-111,1 ^a	-126,8	-134,1
Mn CO ₃	-195,4 ^a -194,3 ^b	-193,7	-194,1

Tableau 21-E : Valeurs de l'énergie libre de formation de constituants et ion manganésifères exprimées en KCal. Valeurs théoriques GARRELS et CHRIST (a) 1965, LATIMER (b) 1952, BRICKER (c) 1965. Valeurs effectivement mesurées par PONNAMPERUMA et al, 1969.

:: γ MnO₂ -109,1^c
 δ MnO₂ -108,3^c
 γ MnOOH -133,3^c
 Mn(OH)₂ -147,1^c

Couple dominant	Eo Calculé	Eo Mesuré
Mn ²⁺ - Mn O ₂	1,23	0,79
Mn ²⁺ - Mn ₂ O ₃	1,45	1,12
Mn ²⁺ - Mn ₃ O ₄	1,82	1,44
MnO ₂ - Mn ₂ O ₃	1,01	0,50
MnCO ₃ - Mn ₂ O ₃	0,97	0,65
MnCO ₃ - Mn ₃ O ₄	1,10	0,68

Tableau 21-F : Valeurs du potentiel standard Eo, en volts, correspondant aux réactions entre quelques couples de constituants ou ions dérivés du manganèse (PONNAMPERUMA et al 1969).

La *fixation* de Mn(II) sur les oxydes de fer a été maintes fois constatée ; elle est plus importante que celle observée pour les autres métaux. On considère que ce manganèse divalent absorbé sur les constituants déjà oxydés est la source du manganèse nécessaire pour la nutrition des végétaux. La matière organique fixe également fortement Mn(II).

Les *valeurs* de *l'énergie libre* de formation ont été calculées pour un grand nombre de constituants manganésifères. Elles sont présentées dans le tableau 21-E. Les valeurs théoriques, fournies par GARRELS et CHRIST, LATIMER ou BRICKER⁽¹⁾, sont différentes de celles mesurées sur des produits du sol par PONNAMPERUMA et al⁽²⁾. La comparaison des résultats montre les écarts obtenus pour les principaux oxydes et, par contre, la bonne concordance concernant le carbonate de manganèse.

Les *valeurs* du *potentiel standard* E_o de diverses équilibres d'oxydo-réduction (tableau 21-F) montrent également l'écart qui existe entre les valeurs théoriques, correspondant à des produits purs, et les valeurs effectivement mesurées sur le terrain⁽²⁾. Les écarts de E_o sont de l'ordre de 30 à 50%. Mais, les valeurs obtenues sur le terrain restent encore inférieures à celles correspondant au changement d'état du fer.

(1). GARRELS et CHRIST, 1967 ; LATIMER, 1952 ; BRICKER, 1965 ;
(2). PONNAMPERUMA, TIANCO et LOY, 1969.

4. LES EQUILIBRES D'OXYDO-REDUCTION ET LA SOLUBILISATION DES PRODUITS MANGANESIFERES.

Les submersions périodiques ou permanentes du sol ont une influence déterminante sur les composés manganésifères. La présence de matière organique, associée à des micro-organismes, provoquent des changements importants dans l'état d'oxydation des produits. On constate, lorsqu'un sol est soumis à plusieurs semaines de submersion, la présence d'ions Mn^{2+} en solution (tout comme des ions Fe^{2+}) ; dès le retour de conditions oxydantes, la concentration en ions Mn^{2+} diminue jusqu'à disparaître.

L'application aux sols contenant du manganèse, des équations fondamentales de Nernst, se heurte à quelques problèmes dûs, avant tout, au fait que l'on ne connaît pas suffisamment les véritables constituants manganésifères du sol ; quelques-unes de ces difficultés sont les suivantes⁽¹⁾ :

- a). Il n'existe pas, dans les sols, d'oxydes ou hydroxydes purs. De nombreux composés, non stoechiométriques, sont possibles.
- b). Il y a formation d'oxydes et hydroxydes mixtes de fer et manganèse ; il peut y avoir substitution de Fe^{3+} par Mn^{2+} , Mn^{3+} ou Mn^{4+} ;
- c). L'état d'oxydation du sol est mal connu ; les réactions sont lentes et s'appliquent à une zone étroite de pH.

Il en résulte que l'application des calculs thermodynamiques, qui concernent des produits purs est, de ce fait, aléatoire.

(1). PONNAMPERUMA, TIANCO et LOY, 1969.

A. *L'établissement des équations d'équilibre*, telles qu'elles sont établies par divers auteurs⁽¹⁾, sont basées, en dépit des réserves précédentes, sur les valeurs théoriques de GARRELS et CHRIST⁽²⁾. Le mode de calcul est le même que celui qui a été utilisé pour les composés ferrugineux : les énergies libres de formation des réactifs et des produits sont utilisées pour calculer l'énergie libre de réaction ; la valeur obtenue est incorporée à l'équation de Nernst qui permet de calculer la valeur du potentiel standard :

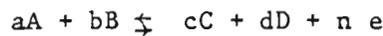
$$E_0 = - \frac{\Delta G_f^\circ}{nF}$$

où n est le nombre d'électrons impliqués dans la réaction et $F = 23,06$ Kcal/volt/gramme.

La valeur de E_0 ainsi obtenue est portée dans l'équation générale :

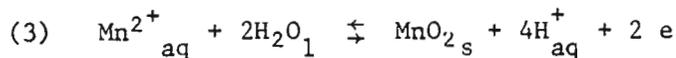
$$E_h = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

correspondant à l'équilibre :



où [] désigne des activités et a, b, \dots le nombre de moles, à l'équilibre, de A, B... et $\frac{RT}{F} = 0,059$

a). *Réactions faisant intervenir MnO_2 .*

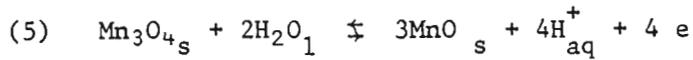


$$E_h = 1,23 - 0,0295 \log Mn^{2+} - 0,118 \text{ pH}$$

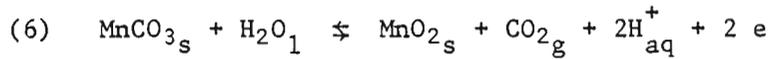


$$E_h = 1,01 - 0,059 \text{ pH}$$

(1). POURBAIX, 1966 ; MOHR, VAN BAREN et VAN SCHUYLENBORH, 1973 ; PONNAMPERUMA, TIANCO, LOY, 1969 ; (2). GARRELS et CHRIST, 1967.

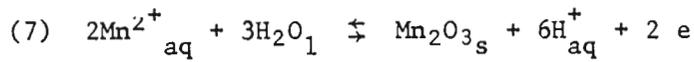


$$\text{Eh} = 0,93 - 0,059 \text{ pH}$$

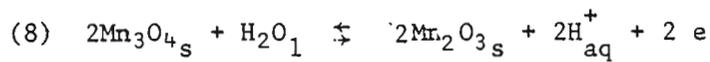


$$\text{Eh} = 0,99 + 0,0295 \log P(\text{CO}_2) - 0,059 \text{ pH}$$

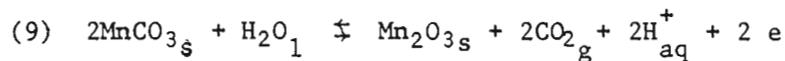
b). Réactions faisant apparaître Mn_2O_3 .



$$\text{Eh} = 1,45 - 0,177 \text{ pH} - 0,059 \log \text{Mn}^{2+}$$

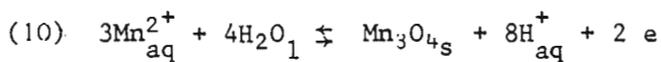


$$\text{Eh} = 0,69 - 0,059 \text{ pH}$$

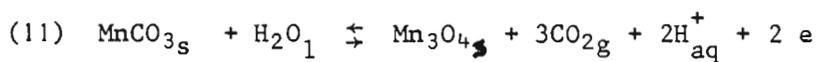


$$\text{Eh} = 0,97 + 0,059 \log P(\text{CO}_2) - 0,059 \text{ pH}$$

c). Réactions faisant apparaître MnO



$$\text{Eh} = 1,82 - 0,089 \log \text{Mn}^{2+} - 0,236 \text{ pH}$$



$$\text{Eh} = 1,10 + 0,089 \log P(\text{CO}_2) - 0,059 \text{ pH}$$

Ces différentes équations permettent de tracer les droites correspondantes et de construire les diagrammes Eh - pH, représentés par les figures 21-1 et 21-2. Dans le graphique 21-2 on a porté les

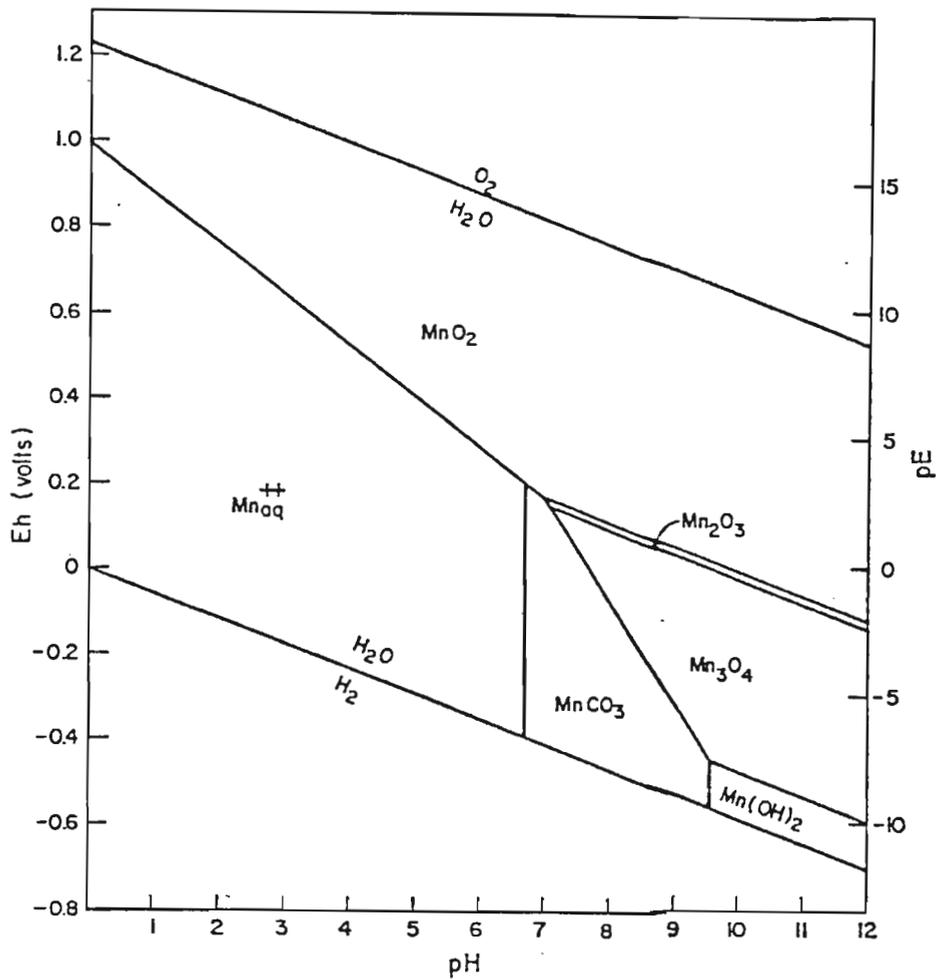


Fig.21-1 : Zones de stabilité des oxydes, hydroxydes théoriques de manganèse et du carbonate de manganèse correspondant à une activité de Mn^{2+} de 10^{-4} , une pression partielle de CO_2 de 0,1 atm, à une pression totale de 1 atm et une température de 25°C, dans des sols submergés riches en manganèse.

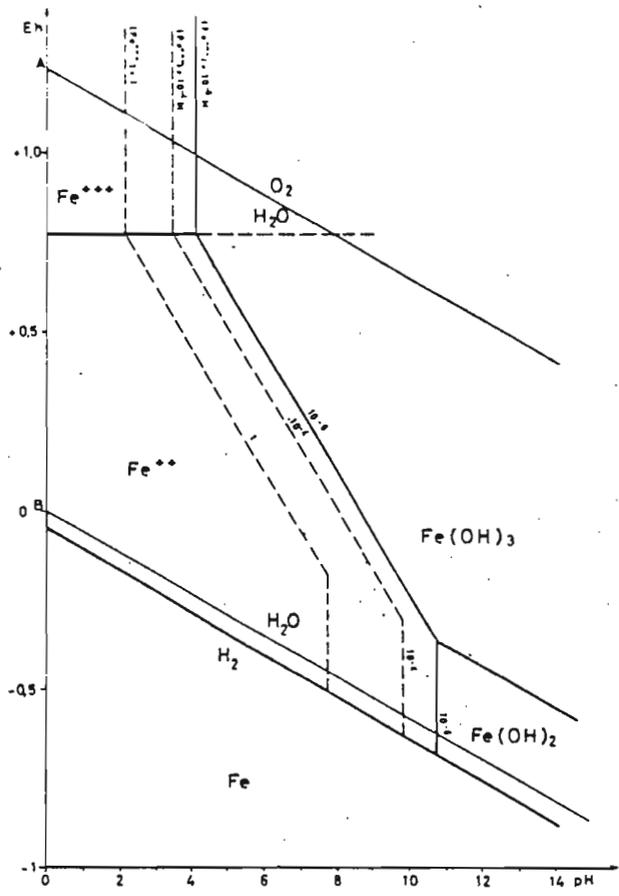


Fig.21-2 (A)

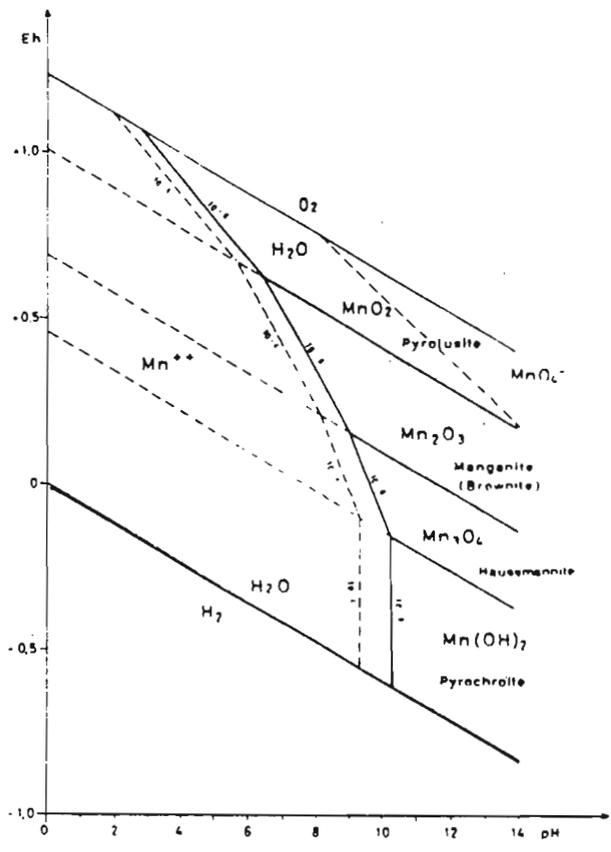


Fig.21-2 (B)

Diagrammes Eh-pH comparés du fer (A) et du manganèse (B).
 D'après MASSARD ~~et al.~~

STEINBERG *et al.*, 1978

diagrammes Eh/pH du fer pour le comparer à celui du manganèse. L'examen de ces diagrammes permet les remarques suivantes :

α. Le diagramme 21-1 concerne une pression partielle de CO_2 relativement forte (0,1 atm), et une activité de Mn^{2+} de 10^{-4} mole. Il permet de constater : le domaine étendu du Mn^{2+} , aux pH acides ; celui de MnCO_3 , aux pH légèrement alcalins ; une valeur de Eh faible indiquant un milieu assez fortement réducteur, tandis que tout le reste du diagramme correspond aux oxydes et hydroxydes.

β. Si la pression partielle de CO_2 est négligeable, le domaine de la rhodocrosite disparaît et celui de Mn^{2+} s'étend jusqu'à pH 10, pour une activité de 10^{-6} mole (Fig. 21-2 A et B). Aux pH acides, le domaine de Mn^{2+} jusqu'à Eh = +1,2V est nettement plus étendu que celui de Fe^{2+} , à activité identique. Par exemple à pH 6 et à une activité de 10^{-4} pour Mn^{2+} , MnO_2 n'apparaît (lors d'une oxydation d'un milieu réduit) que pour un Eh de 0,7 - 0,8 v ; au même pH, et à une activité identique, l'hydroxyde ferrique apparaît dès que Eh atteint une valeur de 0,3 - 0,4 v.

B. Séparation du manganèse du fer.

La connaissance des diagrammes Eh/pH du fer et du manganèse (Fig. 21-2 A et B) permet de comprendre pourquoi les oxydes et/ou hydroxydes peuvent se séparer.

Comme, en règle générale, les teneurs en fer sont beaucoup plus élevées que celles en manganèse, la ligne correspondant au fer est déportée vers la gauche (fortes concentrations) tandis que celle du manganèse l'est vers la droite (faibles concentrations).

α. Lorsque la réduction est très prononcée (Eh bas), le fer et le manganèse sont tous deux sous forme d'ions bivalents. Mais lorsque le sol se réoxyde (par aération du sol précédemment submergé), le Eh va s'élever graduellement. Dès Eh 0,4 v, l'hydroxyde de fer précipite,

tandis que Mn^{2+} se maintient en solution, et peut continuer à migrer. Le bioxyde MnO_2 ne pourra commencer à précipiter qu'au-dessus de Eh 0,8 v. A ce moment, on verra se former des nodules noirs reconnaissables sur le terrain.

Lorsque la réduction est modérée, par exemple lorsque le Eh descend graduellement mais pas au-dessous de 0,5 v, seul le manganèse est concerné et est réduit. Dans ces conditions, le manganèse sera séparé du fer, pourra migrer et précipiter lorsque Eh remonte.

β. KRAUSKOPF⁽¹⁾ a examiné la dissolution des laves par des solutions acides. Il a constaté que les solutions présentent un rapport Mn/Fe analogue à celui des roches, c'est-à-dire, avec une quantité de fer beaucoup plus élevée que celle de manganèse. Si cette solution vient au contact d'une solution alcaline, ou dans la nature, percole au travers de sédiments calcaires, le fer est précipité en abondance tandis que la solution restante est caractérisée par un rapport Mn/Fe beaucoup plus élevé. Cette séparation naturelle permet de comprendre l'origine des gisements de manganèse associés aux laves.

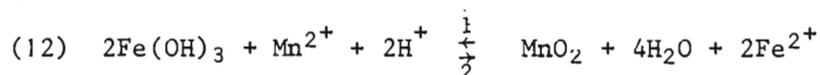
La séparation Fe-Mn intervient dans certains sols hydromorphes à gley ou à pseudo-gley et particulièrement dans les rizières, où elle a été surtout étudiée⁽²⁾. Le premier procédé est sans doute celui qui intervient le plus souvent dans les rizières où on a proposé un horizon spécial B_{mn} pour distinguer l'accumulation d'oxydes et hydroxydes de manganèse des autres. Dans ce cas ils sont associés à des hydroxydes de fer.

Le deuxième procédé doit, sans doute, intervenir pour expliquer certaines concentrations de bioxyde de manganèse seul, avec des quantités réduites de fer, alors que celui-ci est déjà précipité.

(1). KRAUSKOPF, 1965 ; (2). KOENIGS, 1950 ; VAN SCHUYLENBORGH, 1973 ; MOORMANN et VAN BREEMEN, 1978 et de nombreux auteurs japonais dont KAWAGUCHI et MATSUO, 1957 ; KANNO, HONYO, ARIMURA et TOKODUME, 1964.

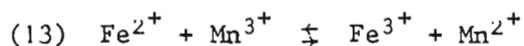
C. *Influence du fer sur la précipitation du manganèse.*

La présence d'hydroxyde de fer est susceptible d'accélérer l'oxydation de Mn^{2+} en Mn^{4+} . La réaction suivante se déplace normalement de la droite vers la gauche, en raison de la forte activité de Fe^{2+} (1).



Toutefois, si l'activité du fer [Fe^{2+}] est faible, et celle du manganèse [Mn^{2+}] élevée, la réaction peut se dérouler de la gauche vers la droite (2). La ferrihydrite et la pyrolusite ont des structures analogues et ceci peut favoriser le développement de nodules ferrimanganiques.

Le problème de l'assimilabilité du fer par certaines plantes peut être influencé par la présence en abondance de manganèse⁽¹⁾ :



L'ion ferrique est immédiatement converti en hydroxyde inassimilable.

(1). ASGHAR et KANEHIRO, 1981.

5. LE MANGANESE ET PEDOGENESE.

En raison des faibles teneurs et de ses manifestations modérées dans les sols, le manganèse intervient rarement dans la dénomination des sols et dans les théories pédogénétiques. Il est généralement associé au fer lorsqu'il s'agit de caractériser certains sols de la zone intertropicale⁽¹⁾. Toutefois, les spécialistes japonais⁽²⁾ des sols de rizières ont proposé un horizon B_{mn} pour désigner un horizon à accumulation d'oxydes de manganèse. Plus récemment, MOORMANN et al⁽³⁾ ont proposé que cet horizon puisse intervenir au niveau du sous-groupe dans divers ordres de la Soil Taxonomy.

Le manganèse s'accumule dans certains sols de la zone intertropicale (sols à sesquioxydes de la CPCS) mais également dans les cuirasses associées aux sols ferrallitiques⁽⁴⁾. Il a même été signalé dans des horizons B de podzols⁽⁵⁾. Mais c'est surtout dans les sols hydromorphes que le manganèse joue un rôle particulier. Dans les autres sols non intéressés par la submersion, les teneurs en manganèse dépendent pour beaucoup des roches-mères (cf. KURPSKYI et al 1978) ; les horizons humifères sont plus riches que les horizons minéraux. Naturellement les conditions géomorphologiques, dans la mesure où elles peuvent modifier l'oxydo-réduction, sont également importantes.

Il est intéressant d'examiner la manière dont les accumulations d'oxydes de manganèse interviennent sur la morphologie de sols hydromorphes suivant les schémas proposés par VAN SCHUYLENBORGH⁽⁶⁾.

(1). Le premier cas (Figure 21-3a) correspond au pseudo-gley des auteurs allemands⁽⁷⁾. Il s'agit de sols où l'hydromorphie est tempo-

(1). Sols à sesquioxydes de la classification CPCS ; (2). KANNO, 1962 ; (3). MOORMANN et VAN BREEMEN, 1978 ; (4). SEGALIN et TERCINIER, 1951 ; GRANDIN, 1978 ; GUICHARD et TERCINIER, 1979 ; (5). GUILLET, ROUILLER et SOUCHIER, 1976 ; (6). VAN SCHUYLENBORGH, 1973 ; (7). MÜCKENHAUSEN, 1963 ; SCHLICHTING, 1973.

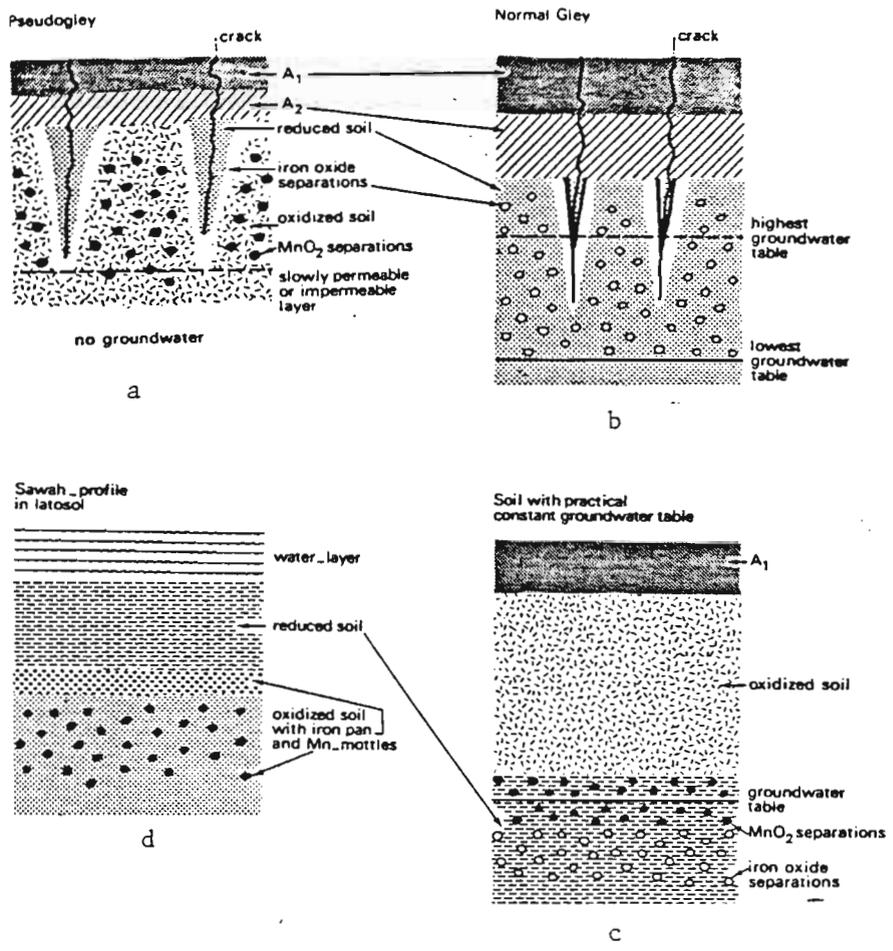


Fig.21-3 : Séparations du fer et du manganèse dans les sols hydromorphes .
(d'après VAN SCHUYLENBORGH, 1973).

raire et de surface. Elle résulte d'une pénétration très ralentie de l'eau à travers une couche de sol ou d'horizons difficilement perméables. Cette partie supérieure présente des horizons blanchis (par ferrollyse) accompagnés ou non de glosses qui s'enfoncent dans des horizons sous-jacents colorés le plus souvent en jaune. Dans ce cas, la partie supérieure a été débarassée de fer et de manganèse. La partie inférieure est un horizon insuffisamment réduit pour permettre une mobilisation du fer, mais suffisamment pour permettre la mobilisation et la précipitation des oxydes de manganèse.

(2). Le deuxième cas est celui du gley à nappe phréatique profonde mais fluctuante et s'élevant jusqu'à la surface ou à proximité de celle-ci (Fig. 21-3b). Tout le sol est réduit permettant la dissolution (lorsque Eh_6 est inférieur à 0,4) du fer et du manganèse. Le fer re-précipite dans l'ensemble de l'horizon réduit. Le peu de manganèse qui subsiste précipite sous forme de films ou d'enduits dans les fentes, lors de l'oxydation par aération du sol.

(3). Le troisième cas est celui du gley (Fig. 21-3c) où la fluctuation ne concerne pas la partie supérieure du sol. On a donc une partie du sol normalement oxydée en permanence surmontant une partie réduite. Les accumulations de manganèse apparaissent au sommet de la zone réduite, au contact de la zone oxydée, là où la réduction est la plus modérée.

(4). Le quatrième cas est celui d'un sol de rizière, formé, par exemple, à partir d'un sol ferrallitique (profil de Sawah⁽¹⁾) (Fig. 23-3d). La partie supérieure est régulièrement soumise à la submersion tandis que la partie inférieure est oxydée. Le manganèse se dépose dans la partie oxydée. On peut encore envisager que le sol ferrallitique est pris en sandwich entre deux zones réductrices, l'une de surface l'autre de profondeur. Il pourrait y avoir alors deux zones de dépôt de produits manganiques.

(1). KOENIGS, 1950.

6. LE MANGANESE ET LA NUTRITION VEGETALE.

Comme beaucoup d'éléments minéraux du sol, le manganèse est d'une part, indispensable au développement des végétaux et d'autre part, toxique si les quantités disponibles sont trop élevées. On considère que les besoins des plantes en manganèse se font sentir au-dessous de 20-25 ppm. Par contre, au-dessus de 1000 ppm le manganèse est toxique pour toutes les plantes.

Certaines, comme le soja⁽¹⁾, tirent bénéfice du manganèse du sol. L'application de ce métal sous forme de sulfate manganéux est d'une faible efficacité, car Mn(II) est transformé rapidement en bioxyde de Mn(IV) insoluble. L'apport sous forme d'aspersion foliaire serait sans doute plus bénéfique.

L'incorporation de matière organique⁽²⁾ aux sols sous forme d'engrais vert ou de paille a pour effet de diminuer l'oxygène disponible, ce qui entraîne l'augmentation sensible des formes réduites de manganèse et du même coup les risques de toxicité.

Lorsque le sol est submergé en présence de matières organiques, les quantités de manganèse réduit sont encore plus fortes⁽³⁾. Mais PONNAMPERUMA et al⁽⁴⁾ signalent qu'en rizières irriguées, la toxicité due au manganèse est réduite. On peut envisager que dans ces conditions, il y a assez de manganèse pour assurer le développement du riz et que l'excédent s'associe au fer pour former des oxydes mixtes qui vont précipiter sous forme de phosphates ou de sulfures. En cas d'abondance de matière organique, le manganèse peut être complexé ou bien encore transformé en carbonate ; ceci est possible à l'état de carbonate complexe (de Ca, Fe et Mn) dans le cas de calcaire.

((1). WILSON, BOSWELL, OHKI, PARKER et SHUMAN, 1981 ; (2). ELLIOTT et BLAYLOCK, 1974 ; (3). PRASAD, PRASAD et SINGH, 1976 ; (4). PONNAMPERUMA, 1972.

D'autres plantes, comme l'arachide ou le cotonnier sont particulièrement sensibles à la toxicité manganique. Une région particulièrement marquée par cette toxicité est la zone Congo-Gabon et tout spécialement la vallée du Niari étudiée longuement par les pédologues de l'O.R.S.T.O.M. (BRUGIERE, G. MARTIN entre autres⁽¹⁾). Les sols sont ferrallitiques fortement désaturés avec un pH proche de 5,0. Le défrichement a pour effet d'augmenter le degré de désaturation et d'abaisser le pH à 4,0-4,3. Les cultures d'arachide et de cotonnier sont parsemées de zones de stérilité et de feuilles rabougries (*crinkled leaves*), attribuées à un excès de manganèse échangeable. (Il est certain qu'aux pH considérés, il doit s'ajouter également une toxicité aluminique, cf. Chapitre 18). On peut combattre ces toxicités efficacement en chaulant de manière à faire remonter le pH et passer le manganèse échangeable, (et l'aluminium) à l'état d'hydroxydes insolubles. La région du Niari bénéficie heureusement d'affleurements de calcaires et dolomies précambriens.

(1). BRUGIERE, 1952 ; MARTIN G., 1970.

7. CONCLUSIONS.

Le manganèse est un élément à nombres d'oxydation multiples, mais seulement trois d'autres eux, II, III et IV sont connus dans les sols.

Il existe un nombre élevé d'oxydes et hydroxydes non stoechiométriques dans les sols. Les charges disponibles sont compensées par des ions dont certains sont habituellement peu abondants dans les sols. Il existe des relations remarquables entre ces oxydes et hydroxydes et lithium, baryum et surtout cobalt, pour lesquels ils fonctionnent comme de véritables pièges.

Les variations des conditions d'oxydation et réduction se traduisent par la solubilisation, la migration et la concentration de manganèse qui peut apparaître sous forme de taches, de nodules et parfois de croûtes.

L'association du manganèse avec le fer est très fréquente. Mais, les couples $Mn_3O_4-Fe_3O_4$, $MnCO_3-FeCO_3$ et $MnPO_4-FePO_4$ sont encore assez mal connus et devront faire l'objet de recherches. Il en est de même des accumulations d'oxydes, hydroxydes et carbonates de manganèse et surtout des ions qui leur sont associés.

Le manganèse est à l'origine d'horizons particuliers dans certains sols hydromorphes, mais il en est rarement tenu compte dans les systèmes de classification.

Le manganèse est utile au développement des végétaux. Diverses carences et toxicités sont connues.

CHAPITRE 22

LE SOUFRE

1. INTRODUCTION.
2. LES ORIGINES DU SOUFRE.
 - 2.1. Altération des minéraux.
 - 2.2. Apports de soufre liés aux activités humaines.
3. LE SOUFRE DANS LES SOLS.
 - 3.1. Nature des produits soufrés.
 - 3.2. Transformation des produits soufrés dans les sols.
 - 3.3. Comportement du soufre en fonction de Eh et pH.
 - 3.4. L'acidification des sols.
 - 3.5. Fixation et libération du soufre par les sols.
4. LE SOUFRE, LA PEDOGENESE ET LA CLASSIFICATION DES SOLS.
 - 4.1. Les sols sulfatés acides.
 - 4.2. Les classifications des sols.
5. INFLUENCE DU SOUFRE SUR LE DEVELOPPEMENT DE LA VEGETATION.
6. CONCLUSIONS.

1. INTRODUCTION.

La quantité de soufre présente dans l'écorce terrestre, et principalement sous forme de sulfures ou de sulfates est réduite : 0,26% (tableau 22-C), (gypse et anhydrite ont été examinés dans les chapitres 3 et 16). La pyrite est le sulfure le plus fréquent des roches ; il est abondant, également, dans un certain nombre de matériaux originels des sols. Les roches présentent des teneurs en soufre variant de 0,05% pour les plus acides à 1,8% pour les argiles (Tableau 22-B). Les sols contiennent, d'après les estimations les plus récentes⁽¹⁾, entre 30 et 800 ppm⁽²⁾ de soufre ; il s'agit de sols situés à l'extérieur des zones arides ou semi-arides ou loin des secteurs intéressés par le battement des marées où les teneurs peuvent atteindre 3 à 5%.

Les caractéristiques du soufre, et des ions qui en dérivent, ont été détaillées au Chapitre 1. De tous les ions connus, dérivant du soufre, seuls S^{2-} et SO_4^{2-} sont importants dans les sols. Des sulfites ou thiosulfates peuvent être observés, mais rarement, et n'existent que de manière fugace. Le tableau 22-A rappelle les données essentielles de l'élément et des sels qui seront étudiés dans ce chapitre (cf. Tableau 1-E et Figure 1-9).

Une caractéristique très importante des dérivés du soufre dans les sols est la possibilité de répondre aux changements des conditions d'oxydo-réduction du sol. L'ion sulfate est remplacé par l'ion sulfure vers Eh 0,2-0,0 v à pH 6.

Ceci s'accompagne de modifications profondes des caractéristiques morphologiques, physico-chimiques et biologiques de certains sols. Alors que le soufre influence assez peu la majorité des sols

(1). WHITEHEAD, 1964 ; SIMON-SYLVESTRE, 1960 ; DABIN, 1971 ; SANCHEZ, 1975 ; (2). Exceptionnellement jusqu'à 1500 ppm.

Soufre S	Numéro atomique Z=16	Nombre de masse 32	Système cristallin orthorhombique	Couleur jaune
Ions, anhydrides, acides. S ²⁻ SH ⁻ H ₂ S	Valence -2	Solubilité 0,15 g/l	Energie libre de formation ΔG_f° KCal/ mole aq 19,75 aq 3,0 (g - 7,9 (aq - 6,5	Rayon ionique en Å 1,74
SO ₃ ²⁻ SO ₃ H ⁻ SO ₂ H ₂ SO ₃	+4	1,5 g/l	aq -116,1 aq -126,0 g - 71,8 aq -128,6	
SO ₄ ²⁻ SO ₄ H ⁻ SO ₃ H ₂ SO ₄	+6		aq -177,3 aq -179,9 g - 88,5 aq -177,3	

Tableau 22-A : Caractéristiques du soufre et de quelques ions, anhydrides et acides qui en dérivent. Les valeurs de ΔG_f° sont celles de GARRELS et CHRIST, 1967.

bien ou mal drainés, son action est fondamentale dans la zone de battement des marées, des côtes plates de la zone tempérée, mais surtout de la zone intertropicale. Les caractéristiques qui servent à identifier ces sols sont étroitement liées aux constituants soufrés.

Enfin, le soufre est un élément indispensable au développement des végétaux. Il a été introduit dans le sol depuis longtemps, presque involontairement avec les engrais phosphatés et ammoniacaux, certains pesticides. La combustion des charbons et pétroles des foyers industriels et individuels est également une source non négligeable de soufre.

Roche	S %
Pyroxénites	0,30
Péridotites	0,25
Gabbros	0,20
Syérites néphéliniques	0,25
Diorites	0,10
Granites	0,05
=====	
Argiles	0,32 à 1,80
Schistes	0,26
Calcaires	0,10
Grès	0,03

Tableau 22-B : Teneurs en soufre de quelques roches cristallines et sédimentaires.

Sulfures des roches		Sulfates des roches	
$(\text{Cu}, \text{Fe})\text{S}_2$	Chalcopyrite	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}^*$	Gypse
$(\text{Fe}, \text{Ni}, \text{Co})_9\text{S}_8$	Pentlandite	CaSO_4^*	Anhydrite
$(\text{Cu}_5, \text{Fe})\text{S}_4$	Bornite		
PbS	Galène	$\text{Na}_3 \text{SO}_4 \text{AlSiO}_4$	Noséane
MoS ₂	Molybdénite	$\text{Na}_3\text{Ca}_2 \text{SO}_4 \text{AlSiO}_4$	Hauyène
FeS ₂ *	Pyrite	$\text{Na}_8[\text{SO}_4, \text{S}, \text{Cl}]_2(\text{AlSiO}_4)_6$	Lazurite (ou Lapis-Lazuli)

Sulfures des sols				
Formule	Nom	Syst. Cristal.	pKps	ΔG_f° Kcal/mole
FeS	Sulfure de fer	amorphe	16,85	-21,3 B
FeS	Mackinawite	quadratique	17,5	-22,3 B
Fe ₃ S ₄	Greigite	cubique	18,2	-69,4 B
FeS ₂	Pyrite	cubique		-38,3 R
FeS	Troïllite	hexagonal	18,9	-24,2 B
Fe ₇ S ₈	Pyrrhotite	monoclinique		
FeS ₂	Marcassite	rhomboed.		
Fe ₃ S ₄	Smythite	rhomboed.		

Sulfates des sols			
Formule	Nom	pKps	ΔG_f° Kcal/mole
$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	Coquimbite		
$\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$	Jarosite	98,5 - 96,5	-791,2 RW
$\text{NaFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$	Natrojarosite		
$\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_5\text{H}_2\text{O}$	Carphosidérite		
$(\text{Na}, \text{K})\text{Al}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$	Alunite	85,4 - 79,7	-1109,2 AR
$\text{Al}_4\text{SO}_4(\text{OH})_{10} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Basaluminite	117,6 - 116,0	-1173,7 AR
$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	Mélanterite		

Tableau 22-C : Sulfures et sulfates des roches
et des sols. * communs aux roches
et aux sols.

B : BERNER, 1967 ; R. ROBIE, 1966 ; RW. ROBIE et WALBAUM, 1968
A.R. ADAMS et RAWAJFIH, 1977.

2. LES ORIGINES DU SOUFRE.

Un certain nombre d'origines sont possibles pour le soufre.

2.1. *L'altération des minéraux des roches* est certainement l'une des plus importantes. Il faut distinguer d'une part les roches ignées et métamorphiques et, d'autre part les roches sédimentaires (se reporter au tableau 15-C, à la figure 15-1).

a). Les *roches ignées* et *métamorphiques* peuvent contenir des sulfures mais en faible quantité et le plus souvent à l'état dispersé (Tab. 22-B et 22-C). Les plus courants sont les sulfures de fer présents surtout sous forme de *pyrite* et accessoirement de *marcassite* ou *pyrrhotite*. La pyrite est fréquente dans certaines métamorphites comme les schistes, mais s'observe également dans diverses roches sédimentaires. L'altération de la pyrite fournit des sulfates ferriques, des sulfates basiques, puis des oxydes ou hydroxydes.

D'autres sulfures sont connus ; ils constituent des concentrations très localisées, recherchées par les mineurs pour les métaux qui leur sont associés (cf. Tab. 22-C) comme le cuivre, le nickel, le plomb ou le molybdène. Leur intérêt en pédologie est très réduit.

Il en est de même de certains feldspathoïdes comme la noséane ou la haüyine qui renferment des ions sulfate ; mais ces minéraux sont peu abondants.

b). Les *volcans* émettent dans l'atmosphère, pendant les éruptions et même les périodes de calme relatif, divers produits soufrés (H_2S , SO_2 et COS). Les accumulations de soufre natif⁽¹⁾ sont souvent caractéristiques de certains cratères, d'où le nom de *soufrière* donné à certains d'entre eux⁽²⁾. Le soufre natif est assez peu important,

(1). Le soufre orthorhombique sera désigné dans ce texte par Sor.

(2). Rappelons que CORTES, pendant la conquête du Mexique en 1519, s'approvisionna en soufre nécessaire à la fabrication de la poudre, dans les cratères dominant Mexico.

mais l'anhydride sulfureux l'est bien davantage. Emis dans l'atmosphère, il est ramené au sol ou dans la mer, par les pluies et constitue une source de soufre particulièrement importante (cf. Chapitre 15).

c). Les *roches sédimentaires* (Tab. 22-B) contiennent parfois des sulfures, mais surtout des sulfates alcalino-terreux largement dominés par le gypse et l'anhydrite (voir Chapitre 16).

Les sulfates d'aluminium (alunite) et de fer (jarosites) sont des constituants, parfois transitoires, mais importants qui seront examinés dans ce chapitre.

d). Les *eaux continentales* de surface et surtout les eaux de nappe ayant circulé un certain temps à travers les formations sédimentaires contiennent toujours des quantités appréciables de sulfates (cf. Tableaux IV-3, 15-F, 15-G). Les lacs artificiels, créés par l'homme, derrière les barrages peuvent s'enrichir en sulfates et en sulfures au point d'en attaquer les structures métalliques ou le ciment⁽¹⁾.

e). Les *eaux marines* présentent une teneur élevée en sulfates (tab. IV-3) ; ce sont une source inépuisable en soufre. Cette eau de mer intervient de manière déterminante dans la genèse de certains sols sulfatés acides. Mais l'influence de la mer ne dépasse guère une bande côtière de quelques dizaines de kilomètres.

f). Les *produits d'origine biologique*, animaux ou végétaux, contiennent du soufre. Les substances organiques sont très variées et très nombreuses⁽²⁾ : des amino-acides (avec en particulier la méthionine et la cystéine) ; des hétérosides ; des alcaloïdes ; des lipides.

(1). MOURARET et al 1971 ; (2). On peut faire, à leur sujet, une remarque analogue à celle du phosphore : se reporter à un traité de chimie biologique.

Le soufre peut être incorporé à des hétérocycles divers, appartenir à des produits plus ou moins volatils comme des mercaptans, des sulfures de vinyle, d'allyle etc.

Les innombrables produits organiques soufrés constituent une source particulièrement importante pour le sol où le soufre organique représente souvent 80% du soufre total.

2.2. Apports de soufre aux sols liés aux activités humaines.

Ces apports concernent, d'une part des matériaux solides ajoutés volontairement aux sols, d'autre part les retombées sur le sol de produits gazeux provenant de foyers industriels ou individuels.

Les *engrais* phosphatés, superphosphates (ou "super") ont constitué pendant longtemps un des apports en soufre les plus constants. Ils résultent de l'action d'acide sulfurique sur les phosphates calciques naturels en vue d'en faciliter la solubilisation dans le sol. Le produit obtenu contient des doses importantes de sulfate de calcium, inversement proportionnelles à celles de N P K dans les engrais complets proposés aux agriculteurs :

Teneur en N P K %	S %
12 - 20	8,1
21 - 40	6,9
41 et +	1,4

Une forme très fréquente d'engrais azoté a été pendant très longtemps, le sulfate d'ammonium obtenu par synthèse ou comme sous-produit de la fabrication du gaz de houille. Il en est de même du fumier de ferme, des déchets végétaux laissés sur le sol qui constituent une source non négligeable de soufre.

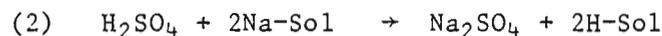
De cette manière, dans de nombreux pays, le soufre incorporé au sol, quasi-involontairement, était suffisant pour satisfaire les besoins des végétaux en cet élément.

Mais, actuellement, la tendance est à la fabrication d'engrais de plus en plus purs donc dépourvus de soufre. Le phosphate d'ammonium, obtenu à partir d'acide phosphorique et d'ammoniaque, ne contient pas de soufre. La quantité de superphosphate vendue dans le monde décroît régulièrement ; il en est de même du sulfate d'ammonium.

	1953-1954	1962-1963
Pourcentage de superphosphate vendu dans le monde, par rap- port au P total	66	47
Pourcentage de N vendu aux Etats-Unis sous forme de sul- fate d'ammonium	17	8

D'autres ions, comme K^+ ou Zn^{2+} , étaient également apportés aux sols sous forme de sulfates ; il en résultait finalement un apport notable de soufre. Mais l'effet bénéfique de l'anion pouvait être confondu avec celui des cations.

L'*addition* de *produits soufrés* aux *sols sodiques* est destinée à permettre leur récupération. Le traitement comporte l'incorporation de soufre ou de polysulfures dont l'oxydation dans les sols produit de l'acide sulfurique qui abaisse le pH et permet l'élimination des ions sodium excédentaires :



Le sulfate de sodium, très soluble, est facilement éliminé, tandis qu'un excès de sulfate peut être fixé par le sol.

Le traitement du sol sodique par du gypse solide, ou en solution, s'accompagne de la même manière de l'abaissement du taux de sodium fixé sur le complexe absorbant et l'élévation des sulfates du sol.

Les *pesticides* utilisés pour traitement des plantes cultivées en cours de développement sont souvent des produits organiques soufrés

ou de sulfates⁽¹⁾. Leur dégradation, ou leur dissolution par les eaux de pluie, se traduit par une addition de soufre aux sols.

Tous les *combustibles* d'origine organique (charbons, lignites, pétroles) contiennent des quantités variables de soufre. Leur utilisation se traduit par la présence dans l'atmosphère d'anhydride sulfureux qui après dissolution par les eaux de pluie, est apporté aux sols. Dans le voisinage des zones industrielles, les usines, les centrales thermiques, et, dans les centres urbains, les foyers domestiques, lancent dans l'atmosphère des quantités importantes de bioxyde de soufre. Celles-ci retombent, entraînées par les pluies sur les sols où l'oxydation biochimique en trioxyde s'effectue rapidement. Ceci se traduit par un abaissement du pH et une fixation de sulfates⁽²⁾.

Tout ce qui vient d'être dit concerne surtout les zones tempérées à fortes concentrations urbaines et industrielles et où l'agriculture intensive consomme de fortes quantités d'engrais et de pesticides. Jusqu'à une date récente, les quantités de soufre apportées indirectement aux sols compensaient, peu ou prou, les exportations par les récoltes. Or, en raison, d'une part de la diminution des superphosphates, de la généralisation des sources d'énergie ~~provenant~~ ^{sans} ~~de~~ soufre (électricité d'origine atomique) et, d'autre part de l'augmentation des rendements des plantes cultivées, l'apport de soufre aux sols est dès maintenant un problème à envisager.

Dans les pays tropicaux humides, il faut insister sur les zones où abondent les volcans ou les marais. La proximité des volcans permet un apport régulier de soufre aux sols, tandis que les sols riches en matières organiques contiennent souvent des doses de soufre relativement élevées. Dans les régions humides, les sols ferralliti-

(1). Rappelons que la "*bouillie bordelaise*" qui sert à combattre le mildiou est formée par un mélange aqueux de sulfate de cuivre et de chaux délitée ; (2). Pour davantage de renseignements sur le soufre de l'atmosphère et ses migrations, cf. BONSANG 1982 : Mise au point avec nombreuses références.

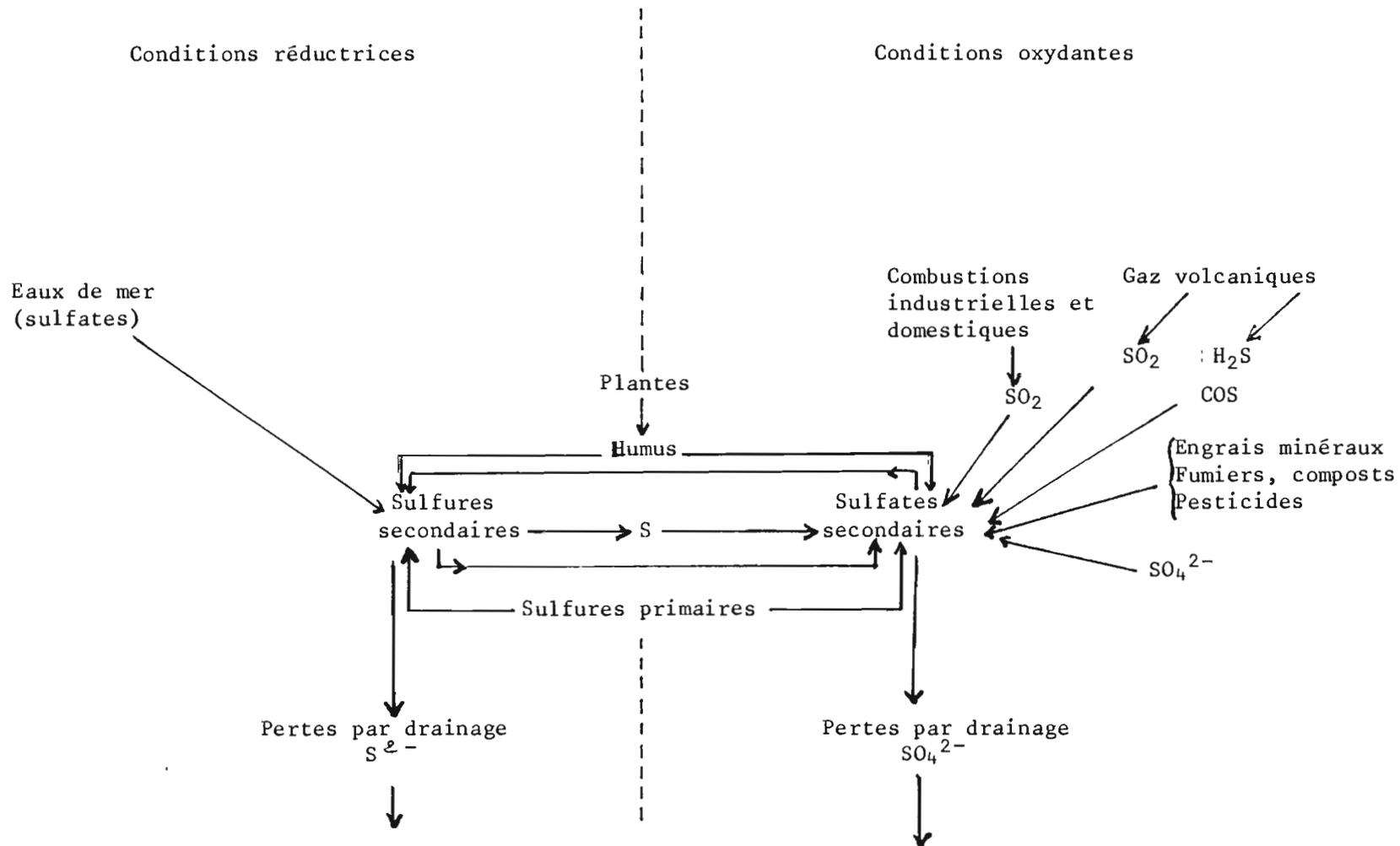


Fig. 22-1 : Schéma d'évolution des composés soufrés dans les sols.

ques (par exemple) développés sur des roches cristallines sont, par contre, le plus souvent, très pauvres en soufre. L'apport d'engrais, quel qu'il soit, est rare ; les apports d'anhydride sulfureux par les pluies sont très faibles. Le problème de la fertilisation soufrée se pose alors de manière précise.

Dans les pays à climat semi-aride ou aride, les sols, avec ou sans irrigation, ont tendance à accumuler des sels, et en particulier des sulfates ; dans ce cas, la carence en soufre est peu à redouter.

L'évolution générale du soufre est schématisée dans la figure 22-1.

3. LE SOUFRE DANS LES SOLS.

3.1. *Nature des produits soufrés.*

Le soufre existe dans les sols à la fois sous forme organique et sous forme minérale. Le contenu en soufre total des sols est assez variable ; il dépend des conditions climatiques générales, du drainage, de la nature des roches-mères, de la quantité et la nature de matière organique. Dans divers sols des régions tempérées, les teneurs en soufre varient de 200 à 500 ppm ; dans les sols des régions tropicales humides 100 à 200 ppm. Trois exceptions notables concernent : les sols des régions arides et semi-arides où se produit l'accumulation de sulfates alcalins et alcalino-terreux (Chapitre 16) ; les sols riches en matières organiques (sols hydromorphes ou andosols) contiennent des teneurs en soufre élevées (jusqu'à 1500 ppm) ; les sols sulfatés acides développés dans les zones sujettes au battement des marées.

Le *soufre organique*, surtout dans les régions à climat humide, provient de la transformation des matières organiques des végétaux et des animaux où il est un élément indispensable à leur développement. Le soufre organique représente la quasi-totalité du soufre de la plupart des sols des régions à précipitations élevées, bien réparties, à bon drainage. Il est alors engagé dans des combinaisons organo-soufrées d'où il est impossible de l'extraire par lavage à l'eau. Il est possible de l'estimer après combustion, avec dosage de l'anhydride sulfureux obtenu, par un moyen approprié (cf. Chapitre 5). L'analyse thermique différentielle peut être appliquée⁽¹⁾ à l'étude des sols de mangrove où le soufre organique correspond à une fraction importante du soufre du sol.

Le *soufre minéral* comprend essentiellement des produits sulfureux (hydrogène sulfuré, sulfures), parfois du soufre et un certain nombre de sulfates de fer et d'aluminium. Cet ensemble de constituants

(1). VIEILLEFON, CHANTRET, TRICHET, 1973.

minéraux est surtout observé dans les sols sulfatés acides, développés le plus souvent à proximité des rivages, où le soufre provient des sulfates de l'eau de mer. La réduction de ces sulfates sous l'influence de microorganismes et de matières organiques aboutit à une gamme de sulfures où domine la pyrite ; l'oxydation de ces sulfures se traduit par la formation de soufre, de sulfates basiques d'aluminium (*alunites*), de fer (*jarosites*) et d'acide sulfurique ; la disparition des sulfates laisse alors un résidu d'oxydes et hydroxydes. L'on examinera successivement sulfures et sulfates.

A. Les *sulfures*. La réduction des sulfates en sulfures se produit dans la zone proche des rivages. La présence de produits ferrugineux (oxydes, hydroxydes, minéraux argileux) permet la formation de sulfures de fer si les matériaux sont de petite taille. S'il s'agit de plus gros, ceux-ci sont entourés et protégés par une gaine de sulfures.

Les sulfures sont le sulfure de fer *amorphe* ou *fraîchement précipité* FeS, de couleur noire, qui cristallise en *mackinawite* FeS quadratique ; la *greigite* Fe₃S₄ cubique ; la *pyrrhotite*⁽¹⁾ Fe₇S₈ monoclinique et enfin la *pyrite* FeS₂ cubique. La liste des sulfures connus est longue ; quelques-uns sont présentés au tableau 22-C. Il faut signaler la *marcassite* FeS₂ rhomboédrique. Le "matériau noir" des boues à forte odeur sulfureuse est considéré comme un mélange où figurent le sulfure amorphe FeS, la mackinawite et la greigite.

La synthèse de ces sulfures a été effectuée au laboratoire⁽²⁾ et permet de mieux comprendre leur existence dans les conditions naturelles.

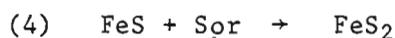
Pour obtenir *FeS amorphe*, on fait barboter le gaz sulfhydrique dans une solution de sulfate ferreux à 25°C. Il faut l'accompagner d'un courant d'azote pour éviter tout danger d'oxydation.

(1). La formule de la pyrrhotite donnée ici est assez approximative ; il vaudrait mieux écrire (Fe_(1-x)S) où x est voisin de 0,1 ou plus petit ; (2). BERNER 1964, 1967.

Pour obtenir de la *mackinawite*, on fait passer l'hydrogène sulfuré sur du fer en poudre, ou bien dans une solution de sulfate ferreux à 60°C (après s'être débarrassé au préalable de l'oxygène à l'aide d'un courant d'azote).

Pour obtenir la *greigite*, on fait barboter un courant d'hydrogène sulfuré dans le sulfate ferreux à 80-90°C. On utilise cette fois un sel ferreux non désoxygéné ; car l'oxygène semble favoriser la formation de greigite.

Une légère oxydation s'accompagne de la formation de soufre qui réagissant avec du sulfure permet la formation de pyrite.



BERNER⁽¹⁾ a pris en compte les énergies libres standard de formation de divers constituants et a calculé les énergies libres de réaction dans le but de déterminer les produits les plus stables :

Réaction	ΔG_r° KCal/mole
FeS précip. \rightarrow Mackinawite	-1,0
FeS mackinawite \rightarrow FeS pyrrhotite	-1,9
3FeS mackinawite + S _{or} \rightarrow Fe ₃ S ₄ greigite	-2,5
Fe ₃ S ₄ greigite \rightarrow FeS mackinawite + FeS ₂ pyrite	-13,5
FeS mackinawite + S _{or} \rightarrow FeS ₂ pyrite	-16,0
Fe ₃ S ₄ greigite + 2S _{or} \rightarrow 3FeS ₂ pyrite	-45,5

Cet ensemble de résultats montre que dans les conditions les plus réductrices et aux températures les plus basses, on aura un mélange de sulfures de formule FeS, Fe₃S₄ instables. Une légère oxydation favorisant la formation de soufre orthorhombique, se traduit par l'apparition de pyrite qui est la phase la plus stable. Dans certains cas, on note la présence de marcassite dont l'énergie libre de formation est très proche de celle de la pyrite. Les conditions

(1). BERNER, 1967.

de pH très acides (< 3,5) favorisent plutôt la marcassite que la pyrite qui se développe mieux à un pH voisin de 5,0.

Identification des constituants soufrés sulfureux.

a). L'hydrogène sulfuré présent dans une boue ou dans un sol est identifiable par son odeur (d'oeufs pourris). Il noircit rapidement certaines surfaces métalliques, comme l'argent ; il réagit avec l'acétate de plomb (solution imbibant un papier filtre) en formant du sulfure de plomb noir.

b). Le soufre libre S_0 peut être extrait par du sulfure de carbone. Après évaporation du solvant, on oxyde le résidu et on dose le soufre à l'état de sulfate de baryum.

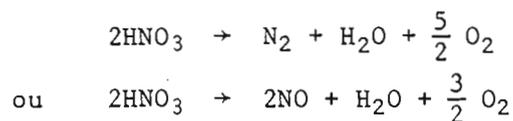
c). Les sulfures de fer monosulfureux, FeS , réagissent très rapidement avec un acide dilué, avec dégagement d'hydrogène sulfuré qu'on identifie à l'acétate de plomb et qu'on recueille dans une solution d'acétate de zinc en vue du dosage (par iodométrie).

d). Les sulfures de fer bisulfureux, FeS_2 , pyrite, ne réagissent pas avec un acide dilué comme les sulfures précédents. La pyrite ne s'attaque que sous l'influence d'un oxydant énergétique comme l'acide nitrique mais *sans* dégagement d'hydrogène sulfuré :



Le fer est oxydé à l'état ferrique, le soufre à l'état de sulfate.

L'oxygène est fourni par l'acide nitrique suivant une des réactions :



On peut également attaquer le produit par une solution acide de chlorure stanneux, ou par du zinc additionné d'acide. Il y a alors dégagement d'hydrogène sulfuré.

Dans le premier cas, le soufre est dosé à l'état de sulfate, dans le second à l'état de sulfure.

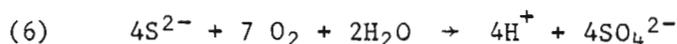
Le test à l'*azide* (NaN_3), en présence d'iode, permet d'identifier la pyrite qui agit comme catalyseur de la réaction :



La présence de sulfure se traduit par l'apparition de bulles ou de mousses.

La présence de pyrite dans un sol peut être identifiée au microscope. PONS⁽¹⁾ place une goutte de suspension de sol sur une lame de verre avec de la glycérine, et recouvre avec une lamelle. La pyrite est alors reconnaissable sous forme de cubes, de grappes, de boules opaques en lumière naturelle. On peut ainsi avoir une idée très rapide de la présence et de l'abondance de la pyrite. L'identification de la pyrite est nécessaire et il est essentiel de distinguer la pyrite des roches, de celle de la pédogenèse que PONS qualifie de secondaire.

B. Les *Sulfates* proviennent donc de l'oxydation des sulfures, suivant la réaction générale :



Cette oxydation s'accompagne donc de la formation de protons, (avec abaissement du pH), et de celle d'ions SO_4^{2-} , qui vont contribuer à la synthèse de *sulfates basiques* particuliers.

En absence de fer, ou abondance d'aluminium en solution, on obtient des sulfates basiques d'aluminium⁽²⁾.

La *Basaluminite* $\text{Al}_4(\text{OH})_{10} \text{SO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ doit se former dans les sols lorsque les solutions sulfatées acides attaquent des minéraux argileux comme la kaolinite ou bien de la gibbsite ; ce produit peut également se former lors de la nitrification de sulfate d'ammonium ajouté au sol comme engrais ; la basaluminite a également été identifiée au voisinage de mines où des sulfures s'oxydent en acide sulfurique et sulfates.

(1). PONS, 1965 ; (2). ADAMS et HAJEK, 1978.

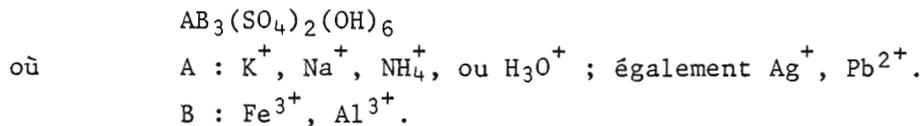
VAN BREEMEN⁽¹⁾ a identifié d'autres sulfates basiques : AlOHSO_4 dans les solutions de sols sulfatés acides et dans les eaux de drainage des mines et la *lapparentite* $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_2, 9\text{H}_2\text{O}$ plus soluble et s'hydrolysant facilement.

L'*alunite* répond à la formule $(\text{K}, \text{Na}, \text{H}_3\text{O}) \text{Al}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$. Ce minéral apparaît dans des conditions semblables à celles de la *basaluminite*, mais en présence de K ou de Na (feldspath ou mica susceptible de fournir des ions alcalins). Lorsque le rapport K/Al est faible (voisin de 0,1) il y a formation de basaluminite, tandis que pour des valeurs supérieures, l'*alunite* apparaît.

On peut synthétiser ces divers produits au laboratoire en traitant du sulfate d'aluminium par une base en présence de sulfate de sodium ou potassium⁽²⁾. On peut identifier ces différents sulfates par leur composition chimique, la diffraction des rayons X ou l'analyse thermique différentielle.

On peut rapprocher ces sulfates basiques d'autres sulfates comme la *tamarugite* $\text{AlNa}(\text{SO}_4)_2, 6\text{H}_2\text{O}$ ou les *aluns* $\text{NaAl}(\text{SO}_4)_2, 12\text{H}_2\text{O}$ $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2, 12\text{H}_2\text{O}$. Ces sels ont été identifiés dans des sols de Thaïlande ou du Vietnam par AURIOL et al⁽³⁾.

Les sulfates de fer sont plus fréquents car le fer est très souvent abondant dans les sols sulfatés. En cas de submersion permanente on connaît la *mélantérite* $\text{FeSO}_4, 7\text{H}_2\text{O}$; après oxydation $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3, 9\text{H}_2\text{O}$, la *coquimbite*. Les *jarosites* constituent des sulfates basiques, analogues ferriques de l'*alunite* :



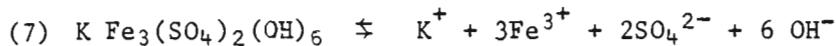
(1). VAN BREEMEN, 1973a ; (2). PA HO HSU et BATES, 1964 ; (3). AURIOL et LAM VAN VANG, 1934.

La jarosite sensu stricto correspond à $K Fe_3$, mais on connaît de la *natrojarosite* $Na Fe_3$ ou la *carphosidérite* $Fe_3(SO_4)_2(OH)_5 \cdot H_2O$. Il existe de multiples possibilités de substitution suivant les ions présents.

Les *jarosites* sont des minéraux de couleur jaune pâle⁽¹⁾, insolubles dans l'eau, solubles dans l'acide chlorhydrique. Ce sont les jarosites qui donnent leur couleur caractéristique aux sols sulfatés acides.

Par exemple, CLARK et al⁽²⁾ indiquent qu'au Canada les sols sulfatés étudiés renferment 4 à 9% de SO_3 et 5 à 9% de Fe_2O_3 , tandis que les taches jaunes présentent 10 à 40% de SO_3 et 15 à 45% de Fe_2O_3 .

Les jarosites sont très difficilement solubles et VAN BREEMEN⁽³⁾ a trouvé un pK_{ps} de 96,5, tandis que VLEK et al⁽⁴⁾ ont mesuré 98,6 en s'appuyant sur l'équation :



La construction du diagramme Eh/pH pour des activités du soufre de 5×10^{-3} M et du potassium 5×10^{-4} M permet de vérifier que les jarosites sont stables en conditions acides et oxydantes pour un pH ne dépassant pas 4,2-4,3. On a pu vérifier, au laboratoire, que ces produits sont instables au-dessous de pH 3,0 (cf. fig. 22-4 et 22-6).

Les jarosites proviennent de l'oxydation de la pyrite lorsque les boues sulfureuses sont soumises à l'aération⁽⁵⁾. En cas de drainage amélioré, les ions sulfates sont éliminés et les hydroxydes de fer précipitent.

(1). "Yellow-bog" de IVARSON, 1973 ou les "yellow mottles" des auteurs de langue anglaise ; cf. VIEILLEFON, 1974 ; (2). CLARK, GOBIN et SPROUT, 1961 ; (3). VAN BREEMEN, 1973b ; (4). VLEK, BLOM, BEEK et LINDSAY, 1974 ; (5). (cf. chapitre 14, page 37).

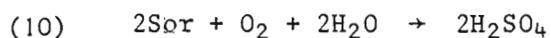
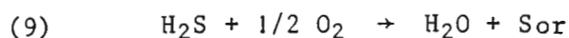
3.2. Transformations des produits soufrés dans les sols.

L'existence des divers degré d'oxydation du soufre rend les produits qui en dérivent particulièrement sensibles aux conditions d'engorgement et de drainage du sol. Mais, à la différence du fer et du manganèse, les changements nécessitent un abaissement important de Eh qui doit être toujours proche de zéro.

La gamme des produits examinés au chapitre 1 peut être observée ; mais dans les sols on connaît surtout les états -2,0 et +6. L'état +4 correspondant à l'anhydride sulfureux n'est connu qu'à l'état transitoire.

Si un certain nombre de transformations peuvent être considérées comme essentiellement chimiques, la plupart d'entre elles sont biochimiques et régies par des microorganismes qui utilisent l'énergie fournie par la matière organique. L'inventaire de ces bactéries a été effectué ; les unes sont responsables d'oxydations, les autres de réductions.

a). Les réactions d'oxydation⁽¹⁾ des produits soufrés sont le fait de divers *Thiobacillus* (5) autotrophes comme, par exemple, *Thiobacillus thiooxidans*:



Dans les sols, l'oxydation des sulfures peut, suivant la quantité d'oxygène disponible, fournir soit du soufre soit des sulfates.

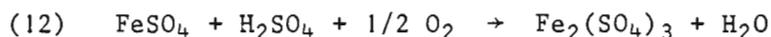
On peut décomposer l'oxydation des pyrites en plusieurs temps :

1. Une oxydation purement chimique :



(1). cf. STARKEY, 1966.

2. Une oxydation sous l'influence des bactéries (*Thiobacillus ferrooxydans*) :

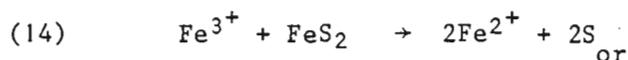


3. Une hydrolyse partielle du sulfate ferrique :



Cette jarosite acide, en présence de sodium ou de potassium fournit la *natrojarosite* ou la *jarosite* sensu stricto.

4. La formation de soufre :

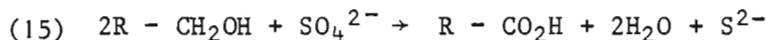


Le fer ferreux est oxydé par les *Thiobacillus ferrooxydans*.

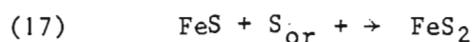
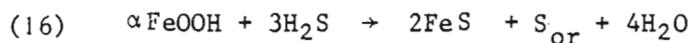
Toutes ces réactions s'accompagnent d'une acidification notable du milieu, puisqu'il y a genèse d'acide sulfurique et un abaissement du pH jusqu'à 2,0.

Cet ensemble de réactions a lieu à la partie supérieure des profils de sols sulfatés acides, avec disparition de la pyrite, oxydation du fer et du soufre, formation de sulfates ferreux puis ferriques et jarosites et acidification très forte du milieu.

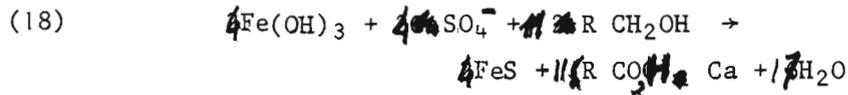
b). Les *réactions de réduction* des produits sulfatés résultent de l'intervention des deux genres : *Desulfovibrio* (5 espèces) et *Desulfatomaculum* (3 espèces). Ces organismes utilisent l'oxygène des sulfates pour oxyder des substances organiques. Ainsi, *Desulfovibrio desulfuricans* réduit SO_4^{2-} en S^{2-} :



Cet anion sulfure réagit avec les cations présents. Dans les estuaires des rivières tropicales, le milieu réducteur reçoit des apports d'hydroxydes ferriques :

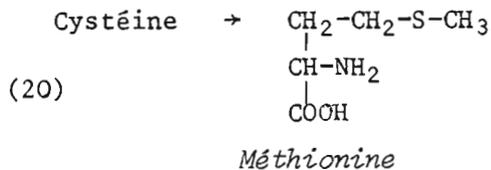
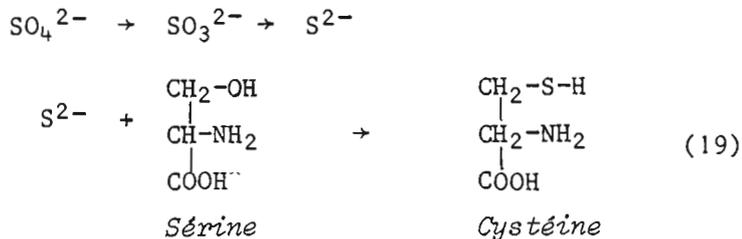


Dans la zone de la mangrove, le soufre est fourni par les sulfates (de calcium) de la mer ; la matière organique oxydable est fournie par les palétuviers. Le fer arrive du continent sous forme d'hydroxyde :



La mackinawite réagit avec du soufre, formé également dans le milieu pour synthétiser la pyrite. On aboutira à un matériau nommé "mud clay" par EDELMAN et al⁽¹⁾. C'est cette "boue à palétuviers" qui est le matériau originel des sols sulfatés acides.

c). L'incorporation du soufre des sulfates dans la matière organique du sol a été envisagée avec détail par FRENEY et al⁽²⁾. Le schéma, très simplifié, de ces auteurs est le suivant :



La réaction (19) se développe sous l'influence de microorganismes comme *Saccharomyces cerevisiae*, *Aspergillus nidulans*, *Neurospora crassa*.

La réaction (20) est régie par *Neurospora crassa*, *Bacillus subtilis*, *Escherichia coli*.

(1). EDELMAN et VAN STAVEREN, 1958 ; (2). FRENEY et STEVENSON, 1966.

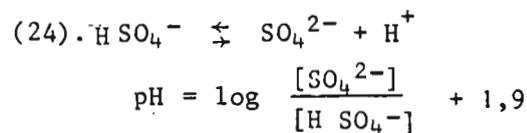
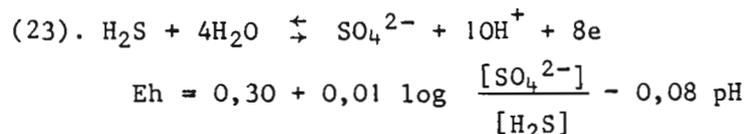
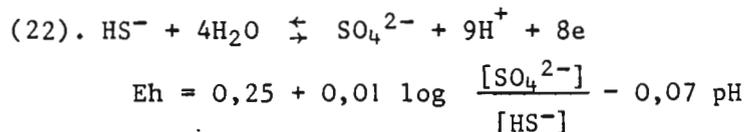
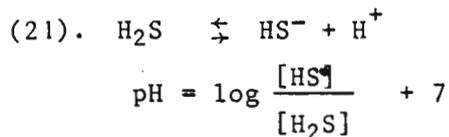
La décomposition aérobie des produits soufrés précédents aboutit aux sulfates ; la décomposition anaérobie, au contraire, permet la formation de *mercaptan* (R-S-H) et d'hydrogène sulfuré.

Tous les produits soufrés peuvent évoluer, suivant l'une ou l'autre voie, en fonction des conditions d'oxydo-réduction du milieu. Si celles-ci sont oxydantes, on obtient des sulfates assimilables par les végétaux, fixés par les constituants minéraux du sol, ou éliminés par lixiviation. Si celles-ci sont réductrices, il y a formation de sulfures qui peuvent évoluer en soufre orthorhombique et en hydrogène sulfuré. L'ensemble des possibilités offertes par les produits soufrés : est résumé par la figure 22-2.

3.3. Comportement du soufre en fonction de Eh et pH.

Les travaux de VALENSKI ⁽¹⁾ ont montré que seul un petit nombre de constituants soufrés présentaient de l'intérêt dans les sols. Il est possible de construire, à partir des énergies libres de formation et l'application de la loi d'action de masse, les différents diagrammes Eh/pH ⁽²⁾.

A. Comportement des composés soufrés.



(1). VALENSKI, 1950 ; (2). GARRELS et CHRIST, 1967 ; MOHR, VAN BAREN et VAN SCHUYLENBORGH, 1972 fournissent les constantes nécessaires.

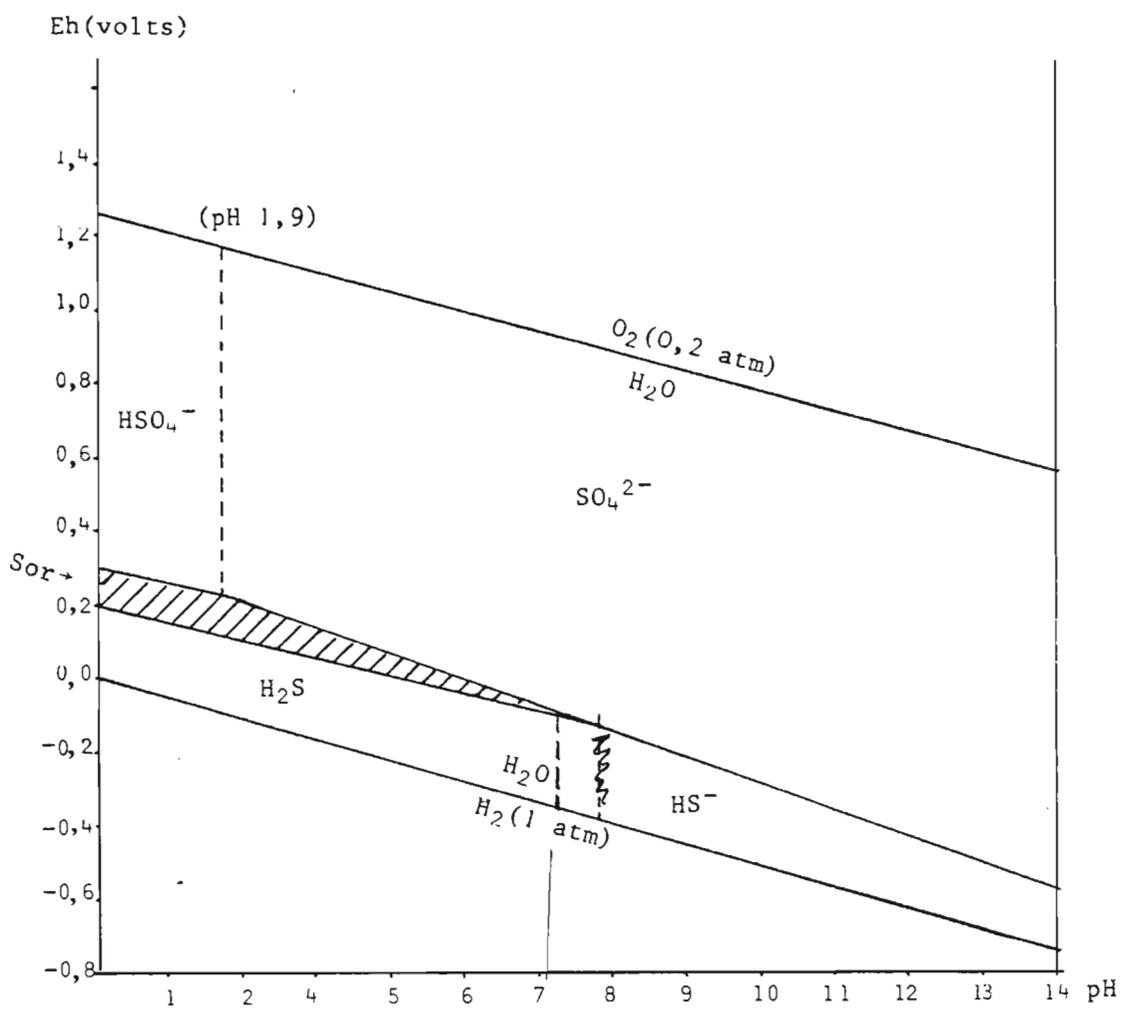
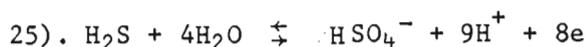


Fig. 22-2 : Diagramme Eh/pH des espèces sulfurées dont S_{or} à 25°C et 1 atm.



$$\text{Eh} = 0,29 + 0,01 \log \frac{[\text{HSO}_4^-]}{[\text{H}_2\text{S}]} - 0,08 \text{ pH}$$

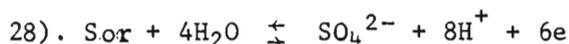
Le soufre orthorhombique S_{or} peut apparaître, dans le système précédent, sous des conditions précises de Eh et pH.



$$\text{Eh} = 0,14 - 0,03 \log [\text{H}_2\text{S}] - 0,06 \text{ pH}$$



$$\text{Eh} = 0,34 + 0,01 \log [\text{HSO}_4^-] - 0,07 \text{ pH}$$



$$\text{Eh} = 0,36 + 0,01 \log [\text{SO}_4^{2-}] - 0,08 \text{ pH}$$

A l'aide de ces différentes équations, on peut construire le diagramme Eh/pH de la figure 22-2, qui montre que le domaine de SO_4^{2-} est très vaste et que des conditions réductrices très fortes sont nécessaires pour qu'apparaissent H_2S et HS^- . Le soufre ne peut apparaître qu'en conditions réductrices et acides ($\text{pH} < 7$).

B. Comportement des composés soufrés et ferrugineux.

Une catégorie de sols particulièrement importante dans le cas du soufre est constituée par les sols sulfatés acides, situés près des rivages de régions tempérées et tropicales et où interviennent le soufre des sulfates de l'eau de mer et le fer (et aluminium) apportés sous forme d'oxydes ou hydroxydes depuis les sols de l'arrière-pays. Au lieu du seul constituant S, il faut maintenant considérer les constituants S et Fe, dans un milieu très chargé en sels correspondant aux cations Na^+ , Mg^{2+} , K^+ et Ca^{2+} . Deux types de constituants sont à prendre en considération. a) ceux qui sont en solution et b) les produits solides.

a - *Produits en solution.*

En ce qui concerne le soufre, BERNER⁽¹⁾ a montré que l'activité de $[S^{2-}]$, dans les milieux marins anaérobies est compris entre 10^{-8} et 10^{-14} mole/l. En ce qui concerne le fer, JAMES⁽²⁾ estime que, en milieu aérobie, la concentration en fer est déterminée par l'hydroxyde amorphe et est proche de $6 \cdot 10^{-9}$ mole/l ; par contre GAYER et WOONTER⁽²⁾ ont trouvé $3 \cdot 10^{-7}$ mole/l. En milieu anaérobie, le fer est sous forme de Fe^{2+} ; mais dès que la réduction des sulfates a lieu, cette forme diminue par suite de la précipitation de FeS.

Dans les sols sulfatés acides, divers auteurs⁽³⁾ ont montré que la concentration en sulfate des solutions du sol se situent entre 10^{-2} et $3 \cdot 10^{-2}$ mole/l. Entre pH 1,9 et 6, les valeurs varient peu. Ceci est attribué à la faible activité des bactéries sulfato-réductrices. Dans un milieu salin ou saumâtre, les quantités de SO_4^{2-} ou de Cl^- sont beaucoup plus abondantes que les espèces de Fe^{2+} en solution, aussi, on peut s'attendre à des complexes anioniques, comme les suivants :



$FeCl_2^{2+}$, $FeCl_2^+$... et d'autres dont les constantes de dissociation sont connues⁽⁴⁾. Comme $\Sigma(S)$ est plus grand que $\Sigma(Fe)$ dans les sols sulfatés acides, $FeSO_4^+$, $Fe(SO_4)_2^-$, $FeSO_4^{\circ}$ dominant. Les calculs montrent que les complexes $SO_4 - Fe$ l'emportent sur $Fe - Cl$ même si Cl^- est beaucoup plus abondant que SO_4^{2-} ; par conséquent on peut s'attendre à ce que $FeSO_4^+$, $FeSO_4^{\circ}$ ou Fe^{2+} sont les formes dominantes du fer dissous.

Le diagramme Eh/pH des espèces dissoutes (Fig. 22-3) a été construit à l'aide des 9 groupes d'équations suivantes :

- (1). BERNER, 1963 ; (2). JAMES, 1966 ; GAYER et WOONTER, 1956 ;
 (3). NHUNG et PONNAMPERUMA, 1966 ; (4). SILLEN et MARTELL, 1964.

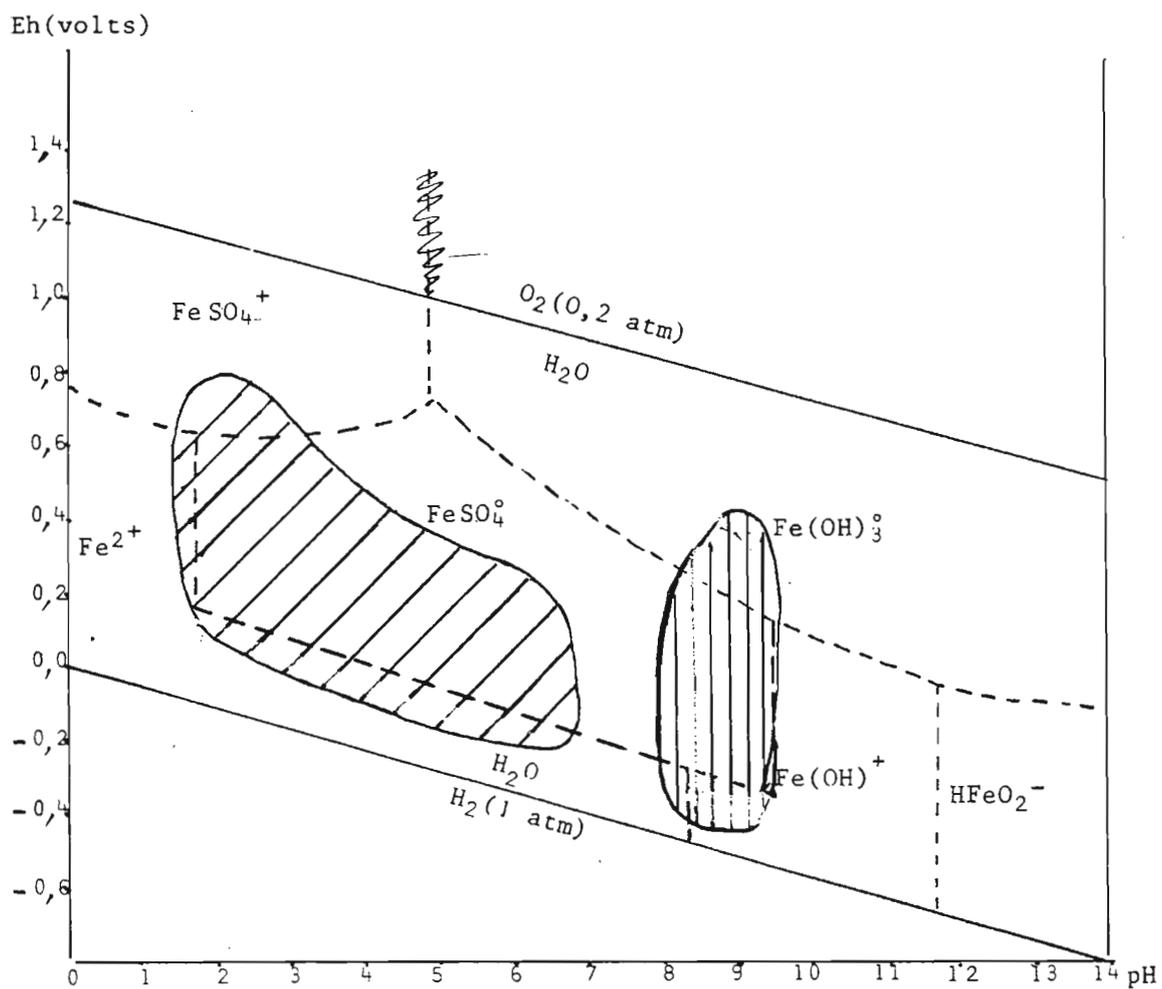


Fig. 22-3 : Diagramme Eh-pH des espèces ferrugineuses en présence de soufre *en solution* à 25°C et 1 atm. pour $\Sigma(S) = 10^{-2}$ (MOHR, VAN BAREN, VAN SCHUYLENBORGH, 1972)

/// Sols acido-sulfatés
 ||| Sédiments marins sous-jacents.

- (29) $\text{Fe}^{3+} + \text{HSO}_4^- \rightleftharpoons \text{FeSO}_4^- + \text{H}^+$
 $\text{pH} = + \log \frac{[\text{FeSO}_4^-]}{[\text{Fe}^{3+}]} - \log [\text{HSO}_4^-] - 2,1$
- (30) $\text{Fe}^{2+} + \text{HSO}_4^- \rightleftharpoons \text{FeSO}_4^+ + \text{H}^+ + e$
 $\text{Eh} = 0,64 - 0,06 \log \frac{[\text{FeSO}_4^+]}{[\text{Fe}^{2+}]} - 0,06 \log [\text{HSO}_4^-] - 0,06 \text{ pH}$
- (31) $\text{FeSO}_4^0 + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})_3^0 + \text{SO}_4^{2-} + 3\text{H}^+$
 $3\text{pH} = \log \frac{[\text{Fe}(\text{OH})_3^0]}{[\text{FeSO}_4^0]} + \log [\text{SO}_4^{2-}] + 15,5$
- (32) $\text{FeSO}_4^0 \rightleftharpoons \text{FeSO}_4^+ + e$
 $\text{Eh} = 0,67 + 0,06 \log \frac{[\text{FeSO}_4^+]}{[\text{FeSO}_4^0]}$
- (33) $\text{Fe}^{2+} + \text{HSO}_4^- \rightleftharpoons \text{FeSO}_4^0 + \text{H}^+$
 $\text{pH} = \log \frac{[\text{FeSO}_4^0]}{[\text{Fe}^{2+}]} - \log [\text{HSO}_4^-] - 0,4$
- (34) $\text{FeSO}_4^0 + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})_3^0 + \text{SO}_4^{2-} + 3\text{H}^+ + e$
 $\text{Eh} = 1,58 + 0,06 \log \frac{[\text{Fe}(\text{OH})_3^0]}{[\text{FeSO}_4^0]} + 0,06 \log [\text{SO}_4^{2-}] - 0,18 \text{ pH}$
- (35) $\text{FeSO}_4^0 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{FeOH}^+ + \text{SO}_4^{2-} + \text{H}^+$
 $\text{pH} = \log \frac{[\text{FeOH}^+]}{[\text{FeSO}_4^0]} + \log [\text{SO}_4^{2-}] + 11,1$
- (36) $\text{H}_2\text{S} + \text{Fe}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{FeSO}_4^0 + 10\text{H}^+ + 8e$
 $\text{Eh} = 0,28 + 0,01 \log \frac{[\text{FeSO}_4^0]}{[\text{Fe}^{2+}]} - 0,01 \log [\text{H}_2\text{S}] - 0,07 \text{ pH}$
- (37) $\text{HS}^- + \text{Fe}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{FeSO}_4^0 + 9\text{H}^+ + 8e$
 $\text{Eh} = 0,19 + 0,01 \log \frac{[\text{FeSO}_4^0]}{[\text{Fe}^{2+}]} - 0,01 \log [\text{HS}^-] - 0,07 \text{ pH}$

L'ensemble des ces équations permet de construire le diagramme Eh-pH de la figure 22-3, montrant les domaines des différentes espèces dans les solutions des sols acido-sulfatés.

b - Les produits solides.

Les produits solides observés dans les fonds marins dans les sédiments sont les suivants :

- du soufre orthorhombique qui provient de l'oxydation de sulfures dissous.

- des sulfures de fer allant du *sulfure de fer amorphe* FeS , de la *mackinawite* FeS , de la *greigite* Fe_3S_4 , à la *pyrite* FeS_2

- des sulfates de fer et d'aluminium basiques, les jarosites et alunites, ou des substitutions isomorphes de ces deux groupes. Les sulfates de calcium ne sont pas connus ; ils ne précipitent qu'après évaporation de 80% de l'eau de mer. Mais, le cas où le calcium est abondant, le gypse est possible.

- des hydroxydes de fer tels que *Fe(OH)₃ amorphe* et la *goethite*. Le premier est particulièrement fréquent.

- des carbonates comme la *sidérite* $FeCO_3$ peuvent être observés et dans les sédiments et dans les sols.

- des minéraux argileux ferrifères 2/1 ou 1/1 sont importants dans les sédiments : *smectites*, *glauconites*, *chamosite*, *greenalite*.

MOHR et al⁽¹⁾ ont posé deux séries d'équations pour établir les diagrammes Eh-pH dans le premier cas, les hydroxydes de fer se trouvent à l'état *amorphe* (métastable) $Fe(OH)_3$, tandis que dans le second, le fer est présent à l'état *cristallisé* (α $FeOOH$, *goethite*).

Les réactions suivantes ont été utilisées pour construire le diagramme Eh-pH de la figure 22-4 :

(1). MOHR, VAN BAREN, VAN SCHUYLENBORGH, 1972.

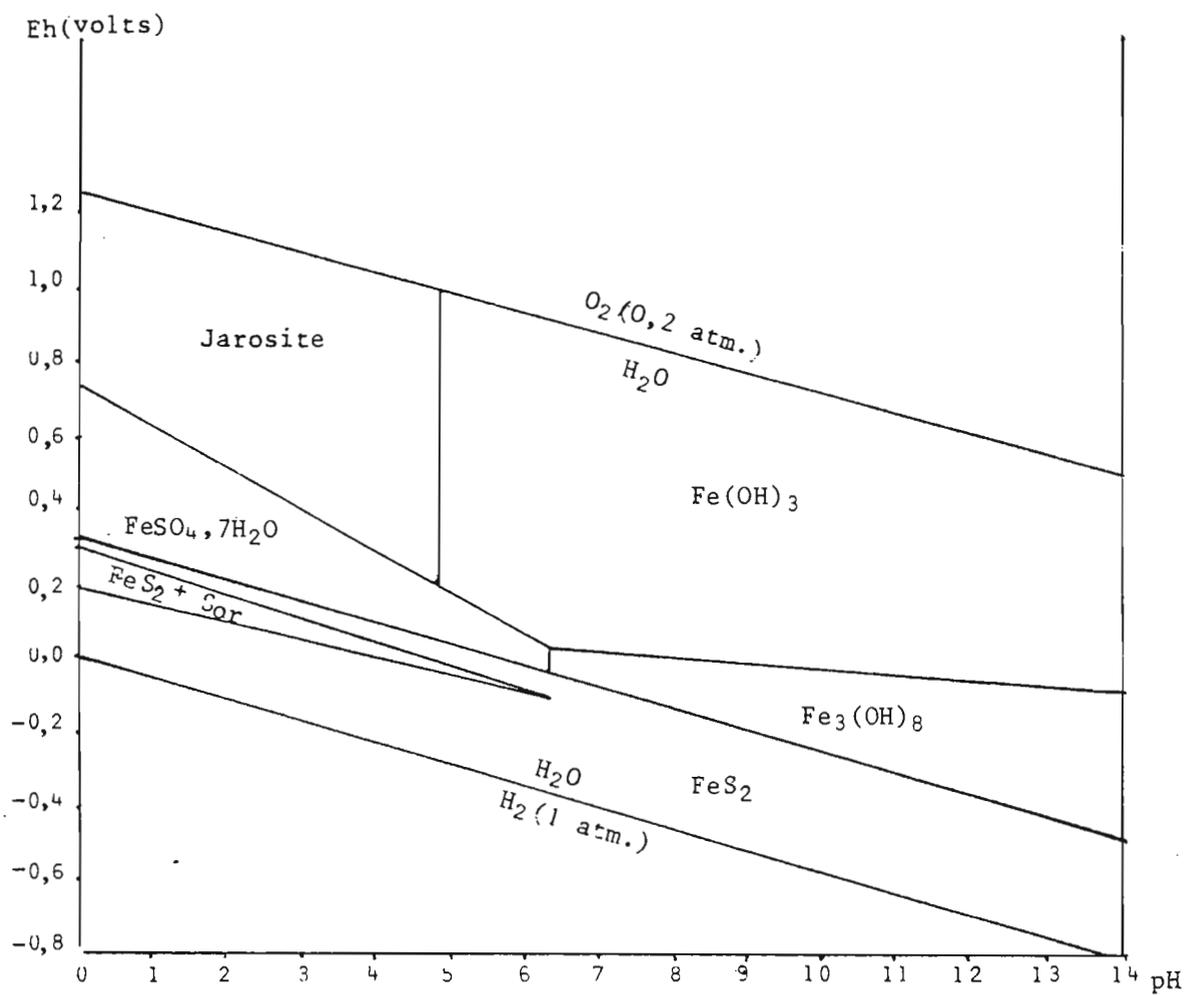
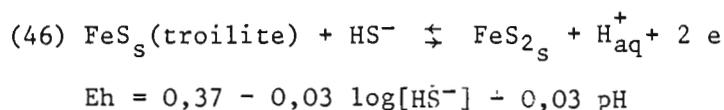
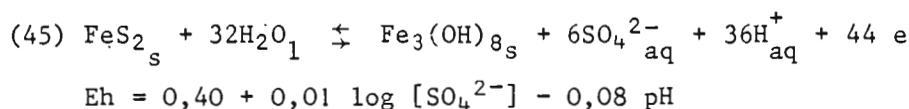
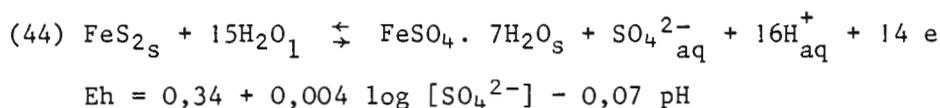
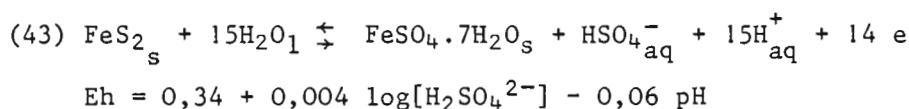
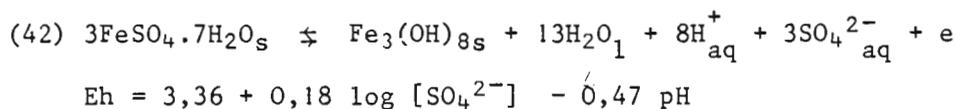
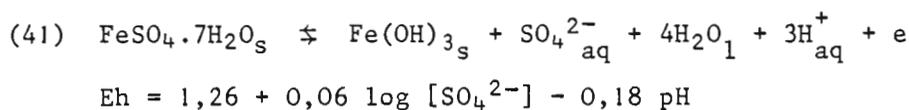
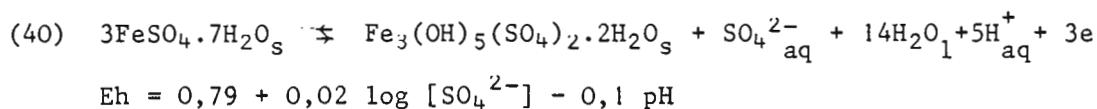
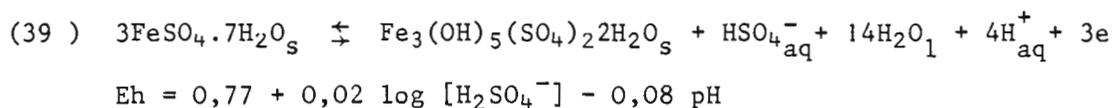
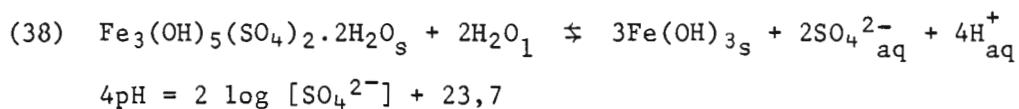


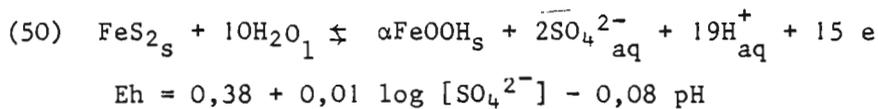
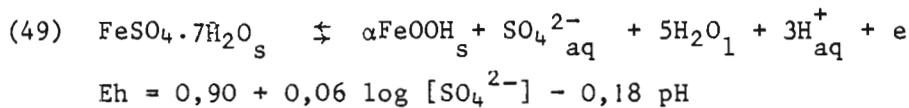
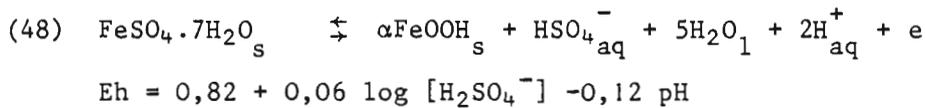
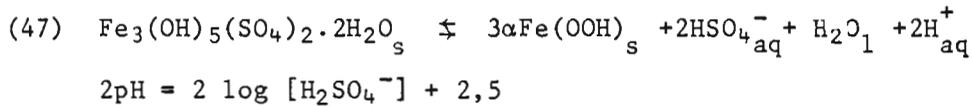
Fig. 22-4 : Diagramme Eh/pH de la pyrite du soufre, de la mélantérite, de l'hydroxyde Fe₃(OH)₈, et de la jarosite à 25° C et 1 atm. (MOHR et al, 1972)



On utilisera encore les réactions : 21 à 25.

La figure 22-4 montre que la jarosite est stable pour des Eh modérés et pour des pH inférieurs à 6.

Dans le cas où interviennent les produits cristallisés (au lieu des produits amorphes), il faut faire appel aux réactions suivantes :



Les figures 22-4 et 22-5 montrent que l'élimination totale de la jarosite et de la "rouille verte" s'accompagne également de la diminution du domaine de la mélantérite au profit de celui de la goéthite.

VAN BREEMEN et HARMSSEN⁽¹⁾ présentent un diagramme Eh-pH analogue à celui de la fig. 22-6. Ils soulignent que jarosite et hydroxyde ferrique sont incompatibles avec la pyrite et que ce sulfure ne peut exister dans la partie supérieure réoxydée des profils

Ces diagrammes rendent compte des observations morphologiques effectuées sur les sols sulfatés acides.

3.4. L'acidification des sols.

Un grand nombre des réactions examinées précédemment se traduisent par la libération d'ions H^+ . L'oxydation des sulfures, pour quelque cause que ce soit (drainage au cours de la formation de polders, régression marine, mouvement tectonique, évolution pédologique, aération du sol au cours de la riziculture etc.), entraîne la formation

(1). VAN BREEMEN et HARMSSEN, 1975.

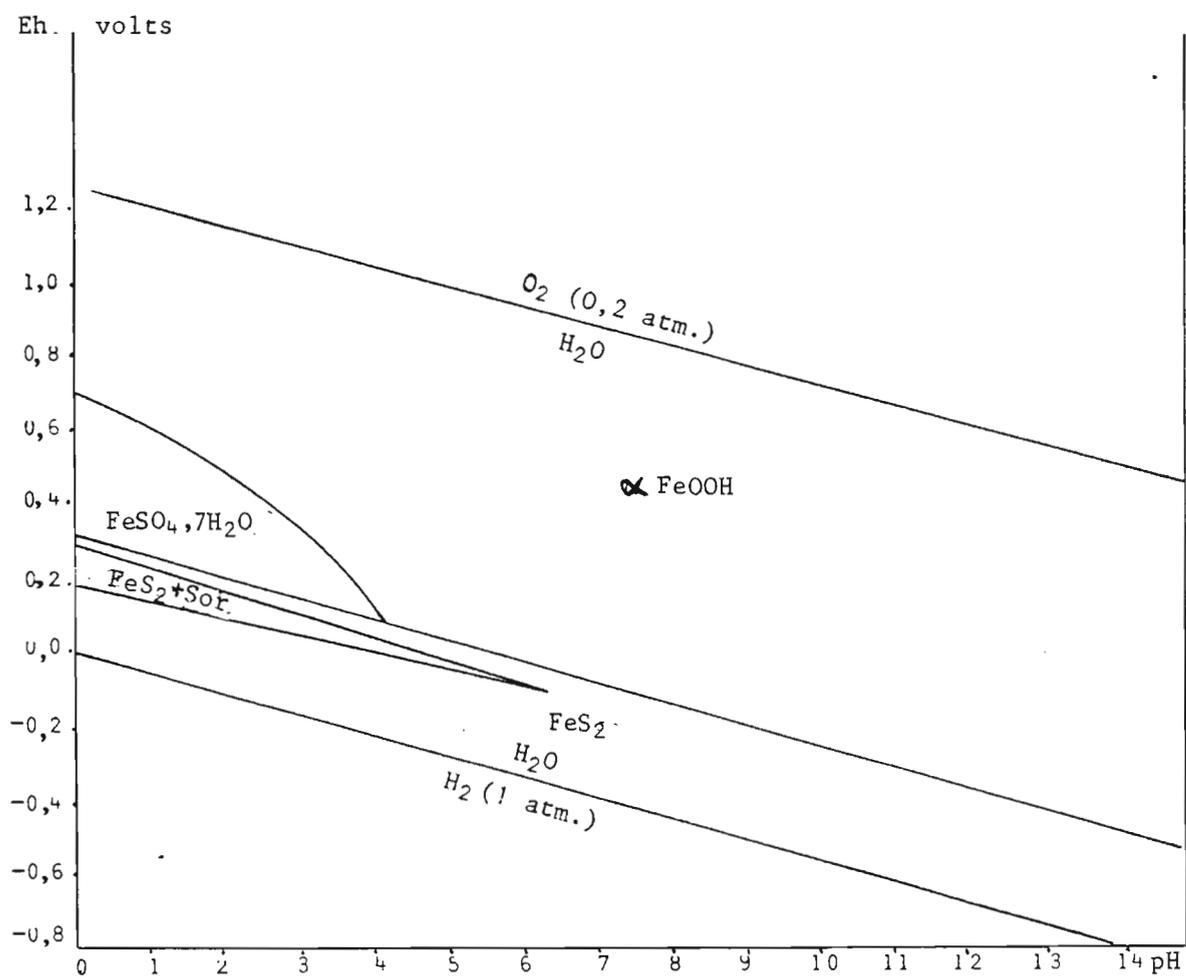


Fig. 22-5 : Eh/pH de la pyrite, du soufre orthorhombique, de la mélantérite, de la goéthite à 25°C et 1 atm. (MOHR et al, 1972).

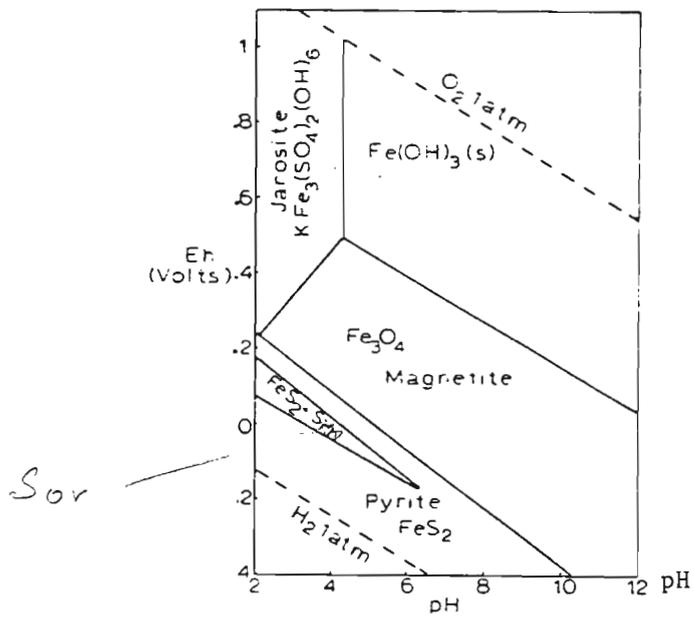


Fig.22-6 : Diagramme Eh/pH de la pyrite, du soufre, de l'hydroxyde de fer amorphe et de la jarosite à $pSO_4^{2-} = 2,3$ et $pK_a = 3,3$ à $25^\circ C$ et 1 atm. (VLEK et al, 1974).

d'ions H^+ .

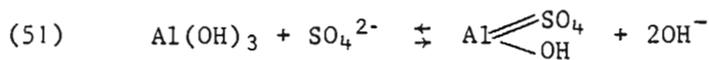
De nombreux auteurs⁽¹⁾ ont signalé cette acidification en insistant sur son importance à la fois pédogénétique et agricole. Le pH peut s'abaisser très brutalement jusqu'à 2 ou 3 ; ceci se traduit par des modifications dans les caractéristiques physico-chimiques, minéralogiques du sol et dans son aptitude à porter des récoltes. Cette acidification brutale a également été prise en compte pour la caractérisation de ces sols dans divers systèmes de classification.

3.5. Fixation et libération du soufre par les sols.

On examinera successivement la fixation des sulfates par les sols puis leur libération. En effet, c'est cette phase qui intéresse avant tout leur assimilation par les végétaux. Le rôle des hydroxydes de fer et d'aluminium est particulièrement important avec formation d'hydroxysulfates.

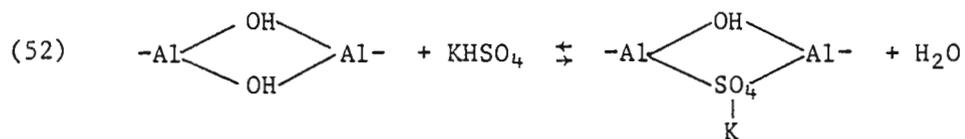
a). Avec aluminium.

Les hydroxydes favorisent la formation de sulfates basiques suivant la réaction suivante :



Le sulfate basique prépare la formation de basaluminite, d'alunite ou de divers sulfates d'aluminium envisagée précédemment.

Les sulfates peuvent également réagir avec les minéraux argileux et les allophanes suivant une réaction du type suivant :



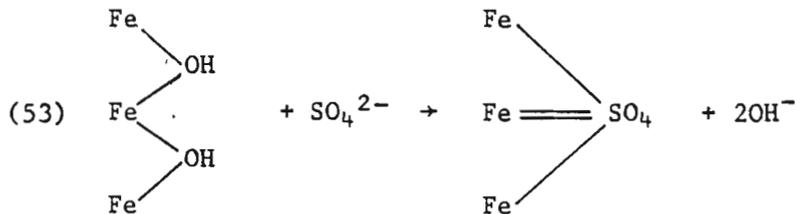
(1). dont DOYNE, 1937 ; MOORMANN, 1963 ; PONS, 1970 ; VIEILLEFON, 1971, 1974 ; GORA BEYE, 1972 ; VAN BREEMEN et HARMSSEN, 1975.

La fixation des sulfates par les minéraux argileux 2/1 est faible ; elle est nette avec les minéraux 1/1.

La fixation des sulfates par les allophanes est particulièrement forte. RAJAN⁽¹⁾ constate que l'adsorption augmente lorsque la concentration en sulfate augmente. Aux concentrations les plus fortes, plus de 95% du sulfate est enlevé à la solution indiquant qu'on tend vers la saturation des sites d'adsorption ; les OH⁻ sont libérés de manière linéaire, le silicium n'est pas libéré de manière importante et n'augmente pas avec la concentration en sulfate, ce qui n'est pas le cas des phosphates. Il s'agit donc d'une fixation superficielle sans modification du réseau.

b). Avec le fer.

Les hydroxydes de fer réagissent avec le fer⁽¹⁾ il y a déplacement d'ions OH⁻ (avec élévation du pH) suivant une réaction du type suivant :



En cas de forte quantité de sulfate, il y a réaction avec formation de sulfate basique et amorce de jarosite.

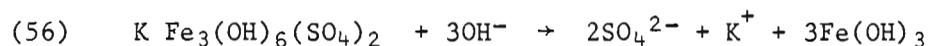
Tous ces types de réaction sont favorisés par des pH acides ; lorsque le pH s'élève, au cours du chaulage par exemple, il y a reformation d'hydroxydes et enlèvement des sulfates. Lors de l'addition de phosphates aux sols, il y a également enlèvement des sulfates, les premiers sont plus énergiquement fixés que les seconds.

Dans les sols fortement sulfatés, l'ion sulfate a tendance à migrer de la surface vers la profondeur. Ceci se produit également dans les sols à sesquioxydes des pays à climat tropical humide ou équatorial.

(1). RAJAN, 1979.

L'ion sulfate utilisé par les plantes doit pouvoir être libéré et exister dans la solution du sol. Aux Hawaii⁽¹⁾ on a estimé que 8 à 10 ppm de soufre extractible par une solution de phosphate monocalcique est la valeur critique.

Au cours de la désorption, lorsque le pH augmente, les OH⁻ déplacent les SO₄²⁻ fixés sur les hydroxydes et les minéraux argileux. Lorsqu'il existe des basaluminite, alunite ou jarosite, les sulfates basiques sont décomposés avec libération de sulfates et précipitation d'hydroxydes :



Ceci se produit lorsque les sols sulfatés acides sont soumis à l'action de l'eau douce et soustraits à l'influence marine (cf. ~~plus loin~~ → page 4.1)

WOLT et al⁽²⁾ ont essayé de faire absorber des sulfates basiques par des cotonniers. Ils ont constaté que la fixation du soufre par la plante est plus forte, lorsque la basaluminite est la source de soufre, qu'avec l'alunite.

(1). HASAN, FOX et BOYD, 1970 ; FOX et al 1971 ; (2). WOLT et ADAMS, 1979.

4. LE SOUFRE, LA PEDOGENESE ET LA CLASSIFICATION DES SOLS.

4.1 LES SOLS SULFATES ACIDES.

On a vu, au chapitre 16, que l'accumulation de fortes quantités de sulfate de calcium était prise en compte, à des niveaux variés, par la plupart des systèmes de classification des sols. De leur côté, les sulfures, le soufre, les jarosites influencent de manière caractéristique certains sols, justifiant une catégorie particulière connue sous le nom de *sols sulfatés acides*⁽¹⁾.

Ces sols ont été reconnus en Europe depuis longtemps⁽²⁾. Mais c'est surtout dans la zone intertropicale que leur extension est la plus importante et qu'ils ont été étudiés avec le plus de détail. Certes, leur existence est possible à l'intérieur des terres. CHENERY⁽³⁾ en a décrit en Uganda, dans un marais à papyrus recevant des eaux chargées de sulfate de sodium, à 2000 m d'altitude. Les sols de ce marais se distinguent très nettement des autres par leur pH très acide (2,4 à 2,7), l'abondance de sulfate en surface et la présence d'hydrogène sulfuré en profondeur. Ces sols présentent les caractéristiques des sols sulfatés acides.

Il est possible encore d'observer des accumulations de sulfures dans des sols hydromorphes à proximité de la mer. C'est le cas, par exemple, dans certaines zones marécageuses le long de la côte est de Madagascar⁽⁴⁾, sans communication directe avec la mer (sinon par des goulets très étroits ou des infiltrations sous les cordons dunaires). On y observe des teneurs en soufre dépassant 1,2% ; les accumulations prennent parfois la forme de géodes de *marcassite*⁽⁵⁾ et l'eau des marais est douce. Cette accumulation peut être attribuée à des apports de sulfates par les embruns depuis la mer toute proche, ou à des infiltrations.

(1). En anglais "Acid sulfate soils", ou "Cat clays" ; en néerlandais "Katteklei" ; (2). VAN BEMMELEN, 1886, en Hollande ; WICKLANDER et al, 1950, certains soils "gyttja" de Suède ; VERIGINA 1950 en URSS (zone de la Taïga) cité par CHENERY ; (3). CHENERY, 1954 ; (4). BOURGEAT, 1964 ; (5). cf. page 22-12.

Par ailleurs, la submersion de zones forestières riches en bois et débris organiques abondants pour la formation de lac derrière un barrage⁽¹⁾ est également une situation favorable à la genèse de sulfures, entretenue d'ailleurs par des apports réguliers de sulfates d'origine minérale et de soufre organique en provenance du bassin versant.

Mais, c'est au voisinage des côtes, dans la zone de battement des marées que ces sols présentent une extension considérable. En Extrême-Orient : Vietnam, Indonésie, Thaïlande, Sumatra, Kalimantan ; en Afrique : Sénégal, Sierra Léone ; en Amérique du sud : Brésil, Guyane, Suriname. Ils ont été reconnus par de nombreux auteurs⁽²⁾ et leur genèse est maintenant connue avec quelque précision. On ne donnera ici que les grandes lignes des processus envisagés.

a). *En bordure des côtes plates* de la zone intertropicale, et parfois ailleurs, dans la zone toujours couverte par une couche peu profonde d'eau de mer, se développe une végétation arborée particulière, la *mangrove* peuplée d'espèces appartenant aux genres *Avicennia*, *Laguncularia*, *Rhizophora*⁽³⁾. Ces espèces se développent dans des produits minéraux d'origine généralement continentale (apports de minéraux argileux à dominance de kaolinite, d'hydroxydes de fer et d'aluminium). Ils déposent dans l'eau de mer - contenant des teneurs appréciables de sulfates - de la matière organique mélangée peu à peu aux matériaux minéraux. En milieu anaérobie, les sulfates sont réduits en sulfures qui réagissent avec le fer des constituants minéraux pour former de la *pyrite*. Cette boue sulfureuse est brassée en permanence par la faune (crabes en particulier). Elle présente une couleur noire, une odeur fétide, un pH proche de la neutralité, un Eh inférieur à 0,0 v, une teneur en soufre total pouvant atteindre 5%, le drainage est réduit.

(1). MOURARET et al, 1971 ; (2). On pourra se référer avec profit à BLOOMFIELD et COULTER, 1973 ; COULTER, 1952 ; FLEMING et ALEXANDER, 1961 ; GORA BEYE, 1972 ; KAWAGUCHI et al, 1957 ; MARIUS, 1977 ; MARIUS et TURENNE, 1968 ; MOORMAN, 1963 ; NHUNG et PONNAMPERUMA, 1966 ; PONS, 1965 à 1970 ; VAN BREEMEN, 1973a, 1973b ; VAN BREEMEN et HARMSSEN, 1975 ; VIEILLEFON, 1969 à 1974 ; (3). Pour plus de précision, voir en particulier MARIUS, VIEILLEFON.

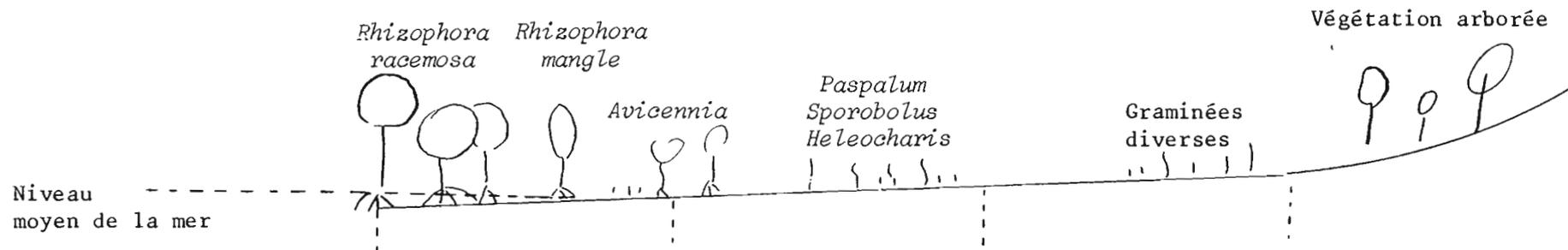
Ce matériau a été dénommé "*mud clay*" ou *boue à palétuviers*. C'est lui qui va servir à la formation des sols sulfatés acides.

b). *Au cours de l'évolution des rivages*, la zone des palétuviers progresse lentement vers le large en raison de l'apport continu de sédiments provenant de l'arrière-pays. Les boues organo-sulfureuses précédemment formées en anaérobiose ne vont plus être couvertes en permanence par l'eau de mer, mais seulement à des intervalles variables. La végétation change : les palétuviers disparaissent peu à peu, remplacés par des halophytes divers entremêlés de graminées (*Paspalum*, *Sporobolus*, *Phragmites*...) avec palmiers (*Nipa frutescens* dans l'Océan Indien). Cette zone est dénommée *tanne* au Sénégal.

La partie supérieure du sol est livrée à l'oxydation (Eh supérieur à 0,4 v) tandis que la partie inférieure demeure soumise en permanence à l'anaérobiose. En surface, la boue pyriteuse subit une transformation pédologique dénommée *maturation* (ripening) par PONS et al⁽¹⁾ ; elle est de nature physique (acquisition d'une structure), chimique (oxydation par pénétration de l'oxygène) et biologique (par le développement d'une flore et d'une faune). L'oxydation est la phase capitale, avec transformation des sulfures et du soufre en sulfates ferreux, puis en sulfates ferriques hydratés et sulfates ferriques basiques (jarosites), reconnaissables à leur couleur jaune. En cas d'abondance d'aluminium, il y a formation de sulfates basiques d'aluminium (basaluminite, alunite). en même temps que l'oxydation, l'acidification est très importante et le pH s'abaisse fortement (jusqu'à 2-3).

c). Lorsque les *rivages continuent à s'éloigner*, l'influence de la mer et de ses sels diminue. Les sols sont concernés de plus en plus par l'eau douce de la pluie. L'oxydation devient prépondérante et les

(1). PONS et ZONNEVELD, 1965.



	a Mangrove		b Tanne		c Plaine inondée par eau douce Sol hydromorphe ou vertisol		d Arrière-pays
	Boues à palétuviers		Sols sulfates acides		Sol hydromorphe ou vertisol		Sol ferrallitique ou autre
	S	P	S	P	S	P	
Pyrite	++	++	0	+	0	0	0
Jarosite	0	0	+	0	0	0	0
Min. arg.	1/1	1/1	1/1	2/1	2/1	2/1	1/1 ou 2/1
Sesquiox. fer	-	-	+	+	++	++	++
pH	N (→TA)	N	M.A.(→TA)	N(→TA)	M.A.	M.A.	N à M.A.

Fig. 22-7 : Schéma d'évolution de quelques caractéristiques des sols de la zone des sols sulfates acides. (d'après VIEILLEFON, 1972).

++ Beaucoup + peu - très peu 0 néant

N proche de la neutralité (→ TA : acidification par exposition à l'air)

M.A. modérément acide

T.A. très acide.

S. surface

P. profondeur

sulfates ont tendance à disparaître. Le Eh devient supérieur à 0,6 v, le pH se rapproche de la neutralité. Le fer complètement réoxydé va se concentrer sous forme ferrique (oxydes ou hydroxydes⁽¹⁾) ou bien être réincorporé dans des minéraux argileux 2/1, dont la teneur augmente sensiblement. Les sols prennent alors des caractéristiques nouvelles : celles de sols hydromorphes (à pseudo-gley) ou bien de vertisols, suivant les situations.

Ces trois zones résultent d'une évolution graduelle avec le temps (chronoséquence de VIEILLEFON⁽²⁾). Mais cette évolution peut être accélérée lorsqu'on établit des polders en vue de la mise en culture (pour le riz ou les cocotiers). L'oxydation en jarosites des boues sulfureuses, accompagnée d'une forte acidification apparaît alors très rapidement. Chacune des zones présente des caractéristiques morphologiques, physico-chimiques et minéralogiques qui sont résumées dans la figure 22-7.

4.2. LES CLASSIFICATIONS DES SOLS.

Les sols sulfatés acides n'apparaissent pas dans la classification des sols du CPCS *au niveau du groupe des sols salins, sous groupe acidifiés.*

Dans la Soil Taxonomy, il est distingué :

- "Sulfidic materials" ou *matériaux sulfurés*⁽³⁾.

Ils contiennent 0,75% ou plus, rapporté à la terre sèche, de soufre, le plus souvent sous forme de sulfure et ont moins de trois fois de carbonates (équivalent CaCO_3) que de soufre. Ces matériaux sulfurés s'accumulent dans un sol saturé en permanence, le plus souvent par une eau saumâtre. Les sulfates de l'eau sont réduits par voie biologique en sulfures.

(1). Ces oxydes et hydroxydes prennent des formes particulières connues sous le nom de "iron-pipes" ; (2). VIEILLEFON, 1969, 1971, 1972, 1974 ; (3). Les termes anglais "sulfide" et "sulfidic" sont les équivalents du français "sulfure" et "sulfuré".

- *L'horizon sulfurique* est constitué de produits organiques ou minéraux qui ont à la fois un pH inférieur à 3,5 (dans la proportion sol/eau 1/1) et des taches 2,5 Y ou plus jaunes et un chroma de 6 et plus, dus aux jarosites.

Les sols sulfatés acides peuvent apparaître dans divers ordres ; au niveau des grands groupes :

Les entisols où les *sulfaquents* présentent un matériau sulfuré à moins de 50 cm de la surface du sol minéral.

Les histosols où les *sulfihemistes* sont des sols sulfatés acides organiques potentiels, car s'ils ont des matériaux sulfurés à moins de 1 m, ils ne sont pas drainés.

Les *sulfohemistes* sont des sols sulfatés acides organiques qui ont un pH acide et des taches jaunes de jarosites à moins de 50 cm.

Dans la légende des sols de la FAO-UNESCO, il est également reconnu des matériaux sulfurés et un horizon sulfurique, définis comme ceux de la Soil Taxonomy.

Dans la liste d'unités on ne relève que les *Fluvisols thioniques* qui ont un horizon sulfurique ou du matériau sulfuré à moins de 125 cm de profondeur.

5. INFLUENCE DU SOUFRE SUR LE DEVELOPPEMENT DES VEGETAUX.

On rappelle que l'évolution de la production des engrais est en faveur des matériaux de plus en plus purs (phosphates dépourvus de soufre, azote et potassium sous des formes autres que les sulfates). De même, dans les zones industrielles ou fortement urbanisées, des efforts sont faits pour utiliser des sources d'énergie non soufrées.

Dans la zone tempérée, de vastes régions jusqu'alors à l'abri du besoin en soufre, doivent maintenant recevoir un appoint de cet élément. Dans la partie humide de la zone intertropicale le besoin est réel et omniprésent.

Dans toutes situations, la recherche permanente de rendements plus élevés, augmente l'exportation de soufre par les végétaux ainsi que l'appauvrissement en soufre du sol.

Dans les pays de la zone tempérée, un certain nombre de plantes sont particulièrement sensibles au manque de soufre. BOISCHOT⁽¹⁾ notait qu'en France l'apport par les engrais était le suivant :

S	422.300 tonnes
P	685.000 tonnes

Soit un rapport S/P de 0,62 très voisin du rapport 0,64 des végétaux cultivés. Mais, depuis cette époque, la proportion s'est modifiée en faveur du phosphore.

Si l'on considère quelques plantes exigeantes en soufre, on constate que l'apport, involontaire, par les engrais habituels, n'est plus suffisant.

(1). BOISCHOT, 1966.

Tableau 22-D : Comparaison du soufre exporté par quelques cultures et du soufre qui leur est apporté.

Culture	S exporté en kg/ha	S apporté en kg/ha
Choux	80	67,5
Colza	70	57,5
Betterave	20	7,5
Luzerne	25	12,5

La comparaison de ces deux séries de valeurs montre la nécessité d'un apport volontaire de soufre aux sols (Tableau 22-D).

Dans les pays tropicaux⁽¹⁾, le riz est une plante dont les besoins en soufre sont importants. On a constaté que l'addition d'azote sous forme d'urée se traduit par un jaunissement des feuilles alors que l'utilisation de sulfate d'ammonium supprime ce jaunissement. Les besoins du riz en soufre ont été étudiés en Extrême-Orient, où l'on introduit du sulfate dans l'eau d'irrigation. L'augmentation des rendements est tout à fait significative en Indonésie (Sulawesi), où l'on note 18% en plus.

La mise en culture de sols contenant des sulfates réductibles en sulfures s'accompagne d'accidents cultureux attribués le plus souvent à la production d'hydrogène sulfuré⁽²⁾. Ceci a lieu non seulement dans les rizières (*akiochi*, *straight head*, *brusone*...), mais également dans des sols victimes de mauvais drainage passager. La sulfato-réduction se développe dans un matériau contenant du gypse ; l'hydrogène sulfuré qui en résulte empoisonne littéralement la rhizosphère⁽³⁾.

La mise en valeur des sols sulfatés acides est l'occasion d'accidents cultureux fréquents qui sont attribués⁽⁴⁾ à un pH très bas, à un taux élevé d'aluminium échangeable, à des teneurs élevées de fer ferreux (extrait par des solutions tamponnées acides), à un excès

(1). YOSHIDA et CHOWDRY, 1979 ; BLAIR et al 1979 ; (2). BABA, 1958 ; RIQUIER, 1959, signale les dangers, dans les rizières, de l'addition de sulfate d'ammonium susceptible de réduction en sulfure ; (3). DOMMERCUES et al, 1969a et b ; (4). NHUNG et PONNAMPERUMA, 1966.

de manganèse, à une déficience en phosphore immobilisé par Al et Fe, à un rapport C/N trop élevé, à une déficience en cuivre etc...

Diverses expérimentations montrent que l'on peut combattre efficacement la toxicité due aux sulfures et augmenter les rendements en riz par l'addition de carbonate de calcium au sol qui est suivie par une élévation du pH, une diminution de Eh, une diminution notable de Al^{3+} , Fe^{2+} et Mn^{2+} , une diminution de la concentration finale en SO_4^{2-} des solutions du sol. Toutefois, une mise en culture de sol submergé pendant six mois, sans addition de carbonate de calcium ou de bioxyde de manganèse, se traduit par la mort des plantes sans doute en raison d'un excès de Fe^{2+} . Des sols séchés à l'air, avant submersion, démarrent bien mais, ultérieurement, souffrent de l'excès de Fe^{2+} .

La technique proposée est la suivante :

a). Laver le sol à l'eau douce pour abaisser les teneurs en sels solubles et particulièrement les sulfates.

b). Ajouter du carbonate de calcium pour atteindre un pH de 4,7 en aérobiose et pour combattre la toxicité due aux ions Al^{3+} et Fe^{2+} .

c). Ajouter du bioxyde de manganèse pour combattre la toxicité ferreuse. (cf. Chap. 21)

d). Ajouter de l'oxyde de fer, ou de la terre rouge, pour combattre la toxicité due à l'hydrogène sulfuré, s'il y a peu de fer dans le sol.

e). Maintenir la submersion après ces divers traitements.

6. CONCLUSIONS.

Malgré une présence peu abondante dans les sols, le soufre y joue un rôle qui est loin d'être négligeable. Il le doit au fait qu'il existe sous plusieurs degrés d'oxydation $-2,0$ et $+6$ et que les changements de potentiel redox liés à la submersion permanente ou temporaire du sol, se traduisent par des modifications importantes des constituants des sols et de la morphologie.

Parmi ces changements, le passage de sulfures, et en particulier de la pyrite, aux sulfates de fer basique, comme les jarosites est tout à fait important.

Le soufre, fourni en abondance par l'eau de mer, intervient dans la formation des sols de régions proches des rivages et tout particulièrement des sols sulfatés acides, très répandus dans la zone intertropicale où une grande partie d'entre eux sont cultivés.

Le soufre est un élément nécessaire au développement des végétaux. Il était apporté au sol pendant longtemps par des voies indirectes : gaz de combustion de toutes origines et sous-produit de la préparation des superphosphates.

Actuellement, l'augmentation constante des rendements se traduit par un besoin accru en soufre. Il est donc nécessaire d'en ajouter systématiquement aux sols pour assurer de bonnes récoltes.

CHAPITRE 23

L'AZOTE

1. INTRODUCTION.
2. LES FORMES DE L'AZOTE DANS LES SOLS.
3. ORIGINE DE L'AZOTE DU SOL.
 1. Fixation de l'azote atmosphérique.
 2. Retombées de l'atmosphère.
 3. Déchets et engrais.
4. L'EVOLUTION DE L'AZOTE DANS LES SOLS.
 - A. Transformations des formes organiques.
 - B. Pertes en azote du sol.
 - C. Transformations subies par les engrais.
 - D. Facteurs affectant le comportement des produits azotés dans le sol.
5. CONCLUSIONS.

1. INTRODUCTION.

L'azote est un élément peu abondant dans l'écorce terrestre⁽¹⁾, (20 ppm), ce qui pourrait le faire considérer comme un élément mineur. De plus, il ne donne lieu à aucune accumulation importante, si ce n'est dans les constituants organiques.

Comme pour le soufre, le manganèse et le fer, l'azote est très sensible à l'action des microorganismes, aux changements du potentiel redox et il se présente sous plusieurs niveaux d'oxydation.

Comme pour le potassium et le phosphore, les besoins des plantes en cet élément sont considérables et les apports aux sols sont particulièrement élevés ; l'industrie des engrais azotés est florissante. Les modifications subies par les composés azotés dans le sol, font qu'il s'agit d'un élément particulièrement important. Toutefois, les implications agronomiques et microbiologiques sont telles que l'étude de cet élément est abordée dans bien d'autres enseignements ; aussi, on n'envisagera que des aspects fondamentaux sans développements importants.

L'azote est situé dans la classification périodique des éléments entre le carbone et l'oxygène (cf. Tableau I-3) son numéro atomique est 7 et le nombre de masse 14. L'atome a pour caractéristiques : 5 électrons périphériques et un noyau à 7 protons et 7 neutrons.

Comme plusieurs des éléments étudiés précédemment, l'azote comporte plusieurs nombres d'oxydation : 1 négatif comme dans N^{3-} susceptible de liaison avec l'hydrogène, NH_3 , et 6 positifs de 1 à 6, pour chacun desquels correspond un oxyde d'azote : N_2O , NO , N_2O_3 , NO_2 , N_2O_5 , NO_3 .

(1). Il est surtout abondant dans l'atmosphère (Tableau IV-7).

Dans les sols et l'atmosphère qui leur est associée, en dehors de l'azote gazeux, on connaît l'ammoniac (et les sels ammoniacaux qui en dérivent), l'oxyde nitreux (ou protoxyde d'azote), l'anhydride nitreux (et les nitrites qui en dérivent), l'anhydride nitrique (et les nitrates qui en dérivent).

L'ion ammonium NH_4^+ résulte de l'addition d'un ion hydrogène sur une molécule d'ammoniac, par liaison covalente dative (cf. Fig. 1-10). Dans cette nouvelle structure, les quatre hydrogène sont parfaitement équivalents. L'ion ammonium, de dimension très proche de celle du potassium, peut par conséquent être fixé, comme celui-ci, dans le réseau des minéraux argileux 2/1, ne plus être échangeable, et, de ce fait, difficilement disponible pour les plantes.

Il n'existe pratiquement pas de source importante d'azote minéral. Au siècle dernier, la découverte au Chili de nitrate de sodium⁽¹⁾ a donné lieu à une exploitation intensive. Actuellement, les gisements chiliens peuvent être considérés comme épuisés. La majeure partie des engrais azotés est fabriquée industriellement à partir de l'azote atmosphérique : par combinaison de l'azote avec l'hydrogène pour la synthèse de l'ammoniaque, par combinaison de l'azote et de l'oxygène ou bien oxydation du gaz ammoniac pour la synthèse de l'acide nitrique.

(1). Le nitrate de sodium y est associé à du chlorure, sulfate et iodate de sodium. On considère qu'il provient de l'oxydation de matières organiques (cf. Fig. 23-1).

2. LES FORMES D'AZOTE DANS LES SOLS.

L'azote existe dans les sols sous deux formes essentielles : organique et minérale.

L'azote organique est de beaucoup la plus importante. Il appartient à toutes sortes de molécules ou l'azote est inclus dans des protéines dont la décomposition fournit des acides aminés, des amines, des amides, l'urée ; il peut également être inclus dans des cycles comme la pyridine, la quinoléine, ou le pyrrole.

La destruction des premières formes est beaucoup plus aisée que les secondes, difficilement disponibles pour les végétaux.

L'azote minéral correspond surtout à l'ion ammonium et à l'ion nitrate. L'ion nitrite n'existe qu'en milieu réducteur.

Les quantités d'azote total de l'horizon humifère d'un sol sont, approximativement, le dixième de la teneur en carbone organique ; elles varient de 1 à 5% dans la plupart des cas. Elles diminuent rapidement avec la profondeur : à 1 m il n'y a plus guère que 0,1 à 0,2% d'azote dans le sol.

L'azote ammoniacal et nitrique sont généralement en très faibles quantités.

Les déterminations effectuées dans les sols portent essentiellement sur l'azote organique (~~et celui-ci~~ ^{dont celui} contenu dans les cycles). Elle nécessite l'emploi de réactifs très énergiques : on s'adresse à l'acide sulfurique concentré bouillant contenant, par exemple, du sélénium, du sulfate de cuivre, ou/et de potassium⁽¹⁾. L'azote, transformé en ammonium, est alors estimé par une méthode appropriée (volumétrie ou colorimétrie) (cf. Chapitre 5).

(1). Suivant la méthode de Kjeldahl universellement utilisée.

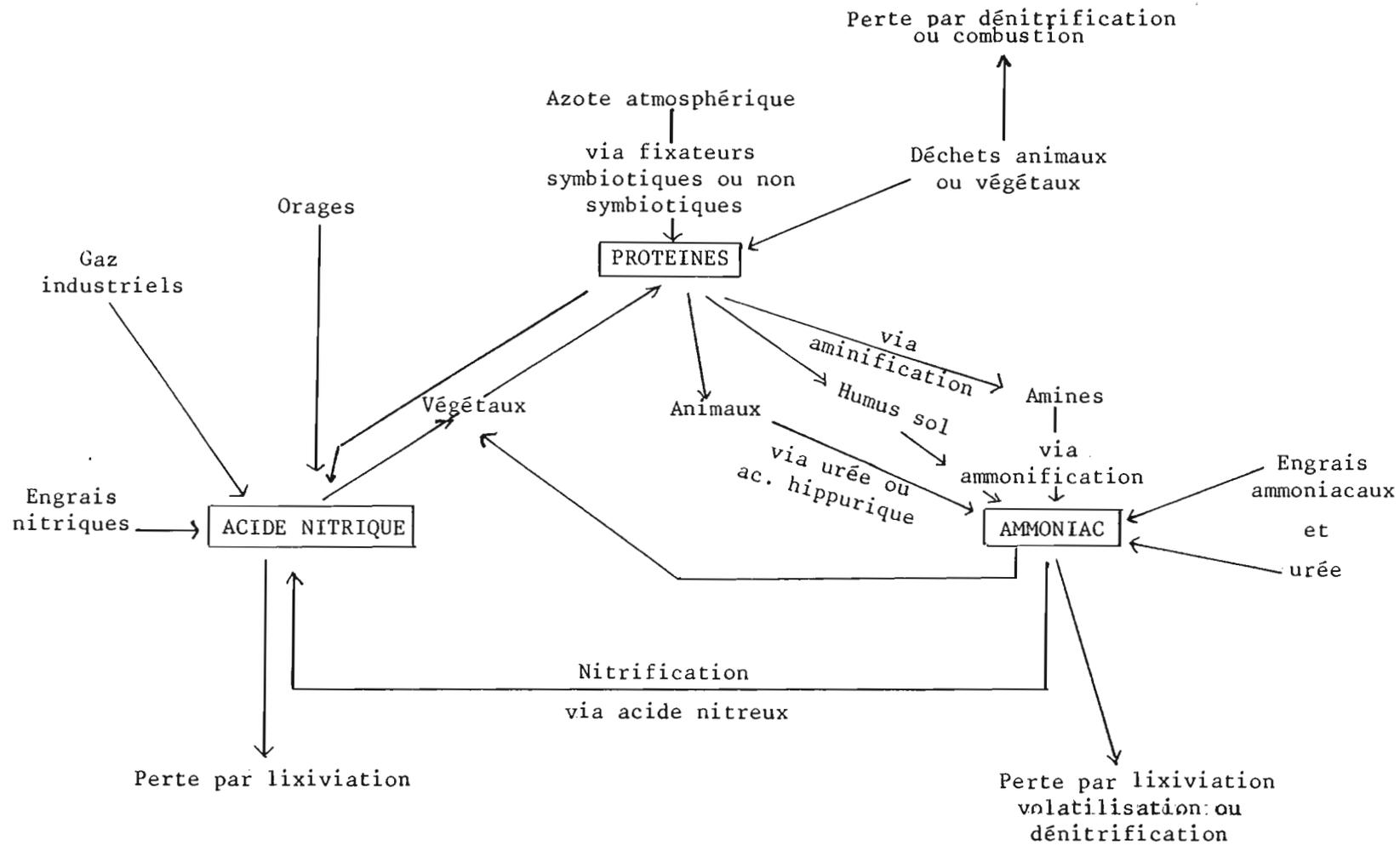


Fig. 23-1 : Cycle de l'azote.

L'azote ammoniacal peut être obtenu directement par échange avec un réactif peu énergique, peu susceptible d'attaquer les molécules organiques qui fourniraient de l'azote ammoniacal à partir des acides aminés (par exemple). On utilise la magnésie plutôt que l'hydroxyde de sodium.

L'azote nitrique peut être dosé sous forme ammoniacale après réduction par l'alliage de Devarda (aluminium, cuivre et zinc).

Toutes ces formes organiques, ammoniacale, nitrique constituent l'azote total. Mais comme la quasi-totalité est sous forme organique, on s'en contente généralement.

3. ORIGINE DE L'AZOTE DU SOL.

L'azote du sol a pour source principale la fixation de l'azote atmosphérique par des microorganismes, symbiotiques ou non symbiotiques ; une partie plus faible est apportée par les pluies de poussières ou d'impuretés de l'atmosphère et par les déchets animaux ou végétaux et les engrais (Fig. 23-1).

1). *Fixation de l'azote atmosphérique* par des organismes *non symbiotiques*. Un certain nombre d'organismes vivant dans les feuilles, dans la litière ou dans la zone des racines, sont susceptibles d'une vie autonome. Ce sont des bactéries comme *Azotobacter* ou *Beijerinckia*, vivant en aérobiose ou *Clostridium*, vivant en anaérobiose. Dans les rizières, des algues bleu-vert fixent également des quantités notables d'azote, souvent plus qu'il n'est exporté par les récoltes.

Fixation de l'azote atmosphérique par des organismes *symbiotiques*. Certaines bactéries comme les *Rhizobium* vivent en symbiose sur les racines des plantes-hôtes, très souvent des légumineuses. Il peut s'agir de plantes herbacées comme le trèfle ou la luzerne, mais aussi d'arbres comme les *Acacia*. La quantité d'azote ainsi fixée est importante, grâce à la formation de nodules caractéristiques sur les racines. En Amérique du Sud on a identifié des bactéries symbiotiques de graminées comme *Paspalum notatum*⁽¹⁾ et *Azotobacter paspali*, ou *Digitaria decumbens*⁽²⁾ et *Spirillum lipoferum*.

2). La deuxième source d'azote est l'apport par les *retombées* de l'atmosphère. (1) Une origine importante est due aux *orages* ; les décharges électriques favorisent la combinaison de l'azote et de l'oxygène et les oxydes formés se convertissent peu à peu en acide nitrique. Ces orages ont lieu à toutes les latitudes, mais sont particulièrement nombreux sous les tropiques. (2) Une autre source est d'origine acci-

(1). Bahia grass ; (2). Pangola grass.

dentelle - et surtout humaine - les *incendies* de *forêts* et de *savane*. Mais il est ~~peu~~ probable qu'il n'y a formation, à ce moment, que de faibles quantités d'oxydes d'azote ; il est à peu près assuré que l'azote des matières végétales est volatilisé presque entièrement sous forme de gaz (N_2). (3) Dans la zone tempérée, les *centres industriels* lancent dans l'atmosphère des oxydes d'azote qui se convertissent en acide nitrique (les pluies acides de LIKENS et al⁽¹⁾).

3). Dans la zone tempérée surtout, et à un degré bien moindre dans la zone intertropicale, des quantités de *déchets animaux* et *végétaux*, diversement transformés, sont apportés chaque année sur les champs cultivés (fumier, composts, débris végétaux peu ou pas transformés). Un peu partout dans le monde, les *engrais azotés* sont épandus sur les sols. Dans la zone tempérée, le nitrate d'ammonium, l'ammoniac anhydre, le phosphate d'ammonium sont très utilisés, tandis que dans la zone intertropicale, le sulfate d'ammonium et l'urée sont fréquemment appliqués, surtout à des cultures comme celles du riz ou de la canne à sucre ; les cultures vivrières reçoivent également de plus en plus d'engrais azotés.

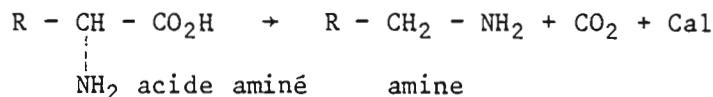
(1). LIKENS, WRIGHT, GALLOWAY, BUTLER, 1979.

4. L'EVOLUTION DE L'AZOTE DANS LES SOLS.

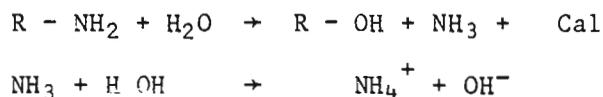
Toutes les formes organiques du sol ont tendance à se transformer, peu à peu, en formes minérales (minéralisation). Elles subissent à leur tour des transformations, sont absorbées par les plantes ou sont perdues de manière variée. L'on examinera également, le devenir des engrais azotés.

A. Les transformations des formes organiques du sol sont très largement sous la dépendance des microorganismes. Chaque étape étant régie par un type particulier qui produit une enzyme spécifique.

Les formes protéiques libèrent des amines, avec perte de gaz carbonique, et production d'énergie :

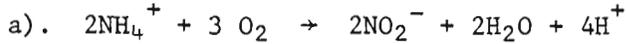


La protéine est représentée ici par un simple acide aminé (le point de départ étant beaucoup plus complexe). L'amine à son tour est transformée, par hydrolyse, en alcool ou phénol avec production d'ammoniac.

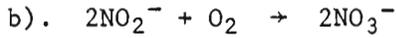


Ces deux réactions, *aminisation* et *ammonification*, sont réalisées par différentes bactéries hétérotrophes. L'ion ammonium ainsi formé peut être absorbé par les végétaux ou bien fixé à l'intérieur des minéraux argileux 2/1 ou bien placé sur les sites d'échange.

L'étape suivante est le fait des organismes autotrophes qui puisent leur carbone dans le CO_2 et l'énergie dans l'oxydation de NH_4^+ en NO_3^- . L'opération s'effectue en deux étapes :



Cette production de nitrite est réalisée par des bactéries comme *Nitrosomonas*, mais aussi des champignons et actinomycètes.

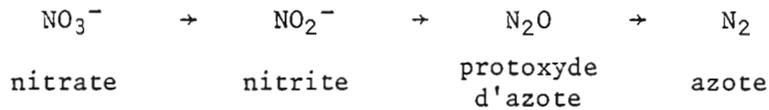


Cette oxydation est effectuée surtout par *Nitrobacter*.

La quantité d'azote ainsi transformée ne représente qu'une fraction assez faible de l'azote du sol, 2 à 4%, et correspond aux formes facilement minéralisables (N protéique essentiellement). Le reste de l'azote, probablement engagé dans les molécules plus complexes (hétérocycles par exemple), n'est que très lentement minéralisé et mis à la disposition des plantes.

B. Les pertes en azote du sol.

Dénitrification. Ce processus peut intervenir en condition anaérobie et se traduit par la production d'azote gazeux suivant les étapes suivantes :



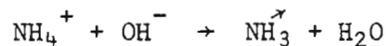
Lixiviation. Les différentes formes d'azote minéral et en particulier les ions NO_3^- et NO_2^- sont très solubles et peuvent être entraînées vers la profondeur du sol, ou éliminées de celui-ci sans difficulté si les précipitations sont supérieures à l'évapotranspiration.

Pollution des nappes phréatiques. Lorsque les sols sont fortement chargés en azote nitrique, celui-ci migre vers la profondeur. Dans les sols perméables il est éliminé. Dans les sols argileux, il s'accumule vers 1,2 - 1,5 m, si aucune réduction n'intervient. Il peut,

de là, gagner peu à peu les nappes phréatiques.

L'addition de nitrates provenant de fumures azotées ne se traduit généralement pas par une augmentation notable de la teneur en NO_3^- des nappes (2 à 4 ppm aux U.S.A., que le sol ait été fertilisé ou non). Mais lorsque la charge en bétail est très forte, ou que le sol a été traité par de fortes quantités de purin ou de lisier, la charge des nappes en nitrate augmente. Lorsqu'elle dépasse 44 ppm de NO_3^- des accidents physiologiques sont à redouter chez le bétail ou les humains qui se ^{consommement} nourrissent de cette eau.

Volatilisation de l'ammoniac. Ce processus peut intervenir lorsque le sol est humide et légèrement alcalin ce qui favorise le départ de l'ammoniac.

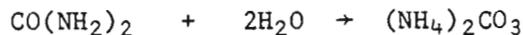


C. Transformations subies par les engrais.

L'azote est apportée aux sols dans les régions intertropicales surtout sous forme d'urée ou de sulfate d'ammonium.

L'urée contient un pourcentage d'azote élevé (46% d'N), elle est relativement bon marché et facile à trouver dans le commerce.

La première transformation subie par ce produit est due à une enzyme, l'*uréase*. L'urée est hydrolysée en carbonate d'ammonium :



Les pertes d'azote par volatilisation de l'ammoniac à partir du carbonate formé peuvent être importantes. Il y a intérêt à enfouir l'urée profondément, surtout s'il y a irrigation, pour minimiser des pertes.

Le carbonate d'ammonium favorise un pH relativement élevé (7 à 8) ce qui entraîne la formation de nitrites qui sont toxiques pour divers végétaux.

Le sulfate d'ammonium ne donne pas lieu à ces accidents. La nitrification de l'ammonium provoque, par contre, une acidification parfois importante ; ce qui se traduit par l'apparition d'ions Al^{3+} toxiques (cf. Chapitre 18.5).



Le chaulage est parfois nécessaire pour combattre l'acidité ainsi formée par suite de l'addition de ce sel d'ammonium.

D. *Facteurs affectant le comportement des produits azotés dans le sol.*

Ce comportement est différent suivant que le sol est bien drainé et aéré ou bien soumis à la submersion (pour la riziculture par exemple).

Dans les sols bien drainés des régions de la zone intertropicale, on assiste à des comportements différents suivant que le climat est uniformément humide ou présente des variations fortement contrastées.

a). Lorsque les précipitations sont également réparties, les variations sont faibles en raison de l'apport régulier en matière organique et à l'uniformité de la vie microbienne. Il en est de même sous pâturages où les teneurs en azote sont d'ailleurs plus faibles en raison du prélèvement permanent.

b). Lorsqu'il existe deux (ou quatre) saisons fortement contrastées, on constate que l'azote minéral augmente brutalement au début de chaque saison des pluies. Cette "poussée" de l'azote a été étudiée en Afrique par BIRCH⁽¹⁾ et aux Antilles par HARDY. Les nitrates formés sont "descendus" à travers le profil par les eaux de pluies.

Dans les sols submergés⁽²⁾, trois processus principaux ont lieu : l'accumulation d'ammonium, la dénitrification et la fixation d'azote.

(1). BIRCH, 1958 ; (2). PONNAMPERUMA, 1972.

Accumulation d'ammonium. L'absence d'oxygène, les potentiels redox bas, font que les transformations de l'azote organique sont dominantes (très peu de réduction de nitrates). Les protéines subissent la désamination et l'ammonification ; ce stade n'est pas dépassé.

Dénitrification. Les nitrates fonctionnent comme fournisseurs d'oxygène pour un grand nombre de bactéries et champignons. La matière organique fournit la substance carbonée et les électrons. Les nitrates se transforment en nitrites, mais ceux-ci ne s'accumulent pas et la quasi-totalité est perdue à l'état de N_2 .

La *fixation d'azote* s'effectue par réduction de l'azote à l'état d'ammoniac ; elle nécessite un potentiel redox très bas. Les réducteurs sont fournis par la matière organique en anaérobiose. Dans les rizières, les algues bleu-vert peuvent fixer l'azote ; il en est de même des bactéries non symbiotiques dont certaines (aérobies) se développent à la surface aérée du sol et d'autres (anaérobies) se développent en profondeur.

CHAPITRE 24

LES ELEMENTS MINEURS

1. INTRODUCTION.

2. LES ANIONS.

Fluorure, borate, arséniate, vanadate, molybdate.

3. LES CATIONS.

- 3.1. Alcalins et alcalino-terreux Li^+ , Ba^{2+} et Sr^{2+} .
- 3.2. Les cations utiles aux plantes et susceptibles d'accumulation Cr^{3+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} .
- 3.3. Quelques cations nuisibles aux êtres vivants, Pb^{2+} , Hg^{2+} , Cd^{2+} .

4. CONCLUSIONS.

1. INTRODUCTION.

Le terme d'éléments mineurs utilisé ici, désigne un ensemble d'éléments pour lesquels une donnée essentielle est d'être très peu abondants dans les sols donc de figurer presque tous au tableau IV-2. Leur teneur dans les sols s'exprime en ppm (mg/kg) et parfois en ppb ($\text{ppm} \cdot 10^{-3}$). De ce fait, ils posent toujours des problèmes analytiques, à la fois qualitatifs et quantitatifs. La totalité des éléments qui peuvent figurer sous cette rubrique et qui font l'objet d'études approfondies, ne peut être examinée ici ; seuls seront étudiés quelques-uns des plus significatifs.

Ils peuvent être classés en trois catégories : les éléments qui sont indispensables au développement des végétaux, et, à travers eux, aux animaux et aux hommes qui s'en nourrissent ; les éléments qui peuvent être considérés comme toxiques et qui correspondent souvent à des retombées indésirables, mais parfois difficilement évitables, de la civilisation industrielle ; les éléments habituellement présents en très faible quantité, mais qui, localement, peuvent atteindre des teneurs importantes (expression en pour cent ou pour mille). Cette distinction est très conventionnelle et plusieurs des éléments considérés peuvent appartenir à deux catégories à la fois.

Les éléments étudiés ont des comportements qui s'apparentent à ceux des éléments examinés dans les chapitres précédents :

- La position de la limite entre l'ion et l'hydroxyde correspondant dans le diagramme concentration/pH commande l'existence de l'ion dans le sol et, par voie de conséquence, la mobilité de l'élément.

- La dimension des ions est parfois proche de celle du silicium, ou

du fer ferreux ou ferrique, ou bien du magnésium, facilitant leur insertion dans le réseau des minéraux argileux, ou des hydroxydes.

- L'existence de plusieurs nombres d'oxydation rend de nombreux éléments sensibles aux variations du potentiel redox, lors de la submersion.

- Un certain nombre d'éléments peuvent se présenter sous forme d'anions (c'est le cas pour l'arsenic ou le molybdène, ou le vanadium) ; certains comportements sont analogues à ceux des phosphates.

Par conséquent, les données fondamentales qui ont été examinées pour les éléments majeurs s'appliquent aux éléments mineurs. Mais une différence essentielle est leur quantité beaucoup plus faible. Celle-ci implique la mise en oeuvre de techniques analytiques particulières. Gravimétrie et volumétrie sont impossibles à utiliser ; tandis que la colorimétrie est souvent applicable. La spectrographie d'étincelle ou d'arc a été longtemps la méthode de choix pour l'étude des microéléments. Mais, à l'heure actuelle, on a recours soit à la spectrographie d'absorption atomique, soit d'émission (torche à plasma) qui permettent le dosage de la quasi-totalité des éléments concernés.

Dans cette étude, les éléments ont été répartis en trois rubriques principales ; tout d'abord les éléments qui sont présents dans les sols sous forme d'anions, comme le fluor, le bore, le molybdène, l'arsenic, le vanadium ; les cations alcalins et alcalino-terreux (lithium, baryum, strontium), et enfin les autres cations, généralement utiles aux plantes comme le chrome, le cobalt, le cuivre, le nickel, le zinc, ou franchement toxiques comme le plomb, le mercure, le cadmium.

Les éléments de cette liste ont été choisis en raison de l'intérêt qu'ils présentent en agronomie ou dans les études de pollution. Ce n'est qu'assez rarement qu'ils sont déterminants du point de vue pédogénétique, comme c'est le cas pour le nickel ou le chrome par exemple ; il est assez exceptionnel qu'ils puissent influencer les caractéristiques du sol.

Chaque catégorie sera traitée en donnant des indications sommaires sur les propriétés des éléments et des ions ; leur origine et les teneurs dans l'écorce terrestre et les sols ; les teneurs de l'élément total et "assimilable" ; l'effet que l'on attend de cet élément dans le sol et les moyens d'en combattre la carence ou l'excès.

La Bibliographie est particulièrement abondante. On peut se reporter aux ouvrages de M. PINTA, M. PINTA et H. AUBERT, qui traitent de la répartition dans les sols et des techniques de dosage. D'autres mises au point permettront l'accès des articles plus détaillés ou approfondis⁽¹⁾, d'où sont extraites les données chiffrées de ce chapitre (Tabl. 24-A et 24-B).

(1). Comme par exemple : ALLAWAY, 1968 ; BOUVIER et CHANEY, 1974 ; FINCK, 1982 ; HEGGESTAD et HECK, 1970 ; JONES et JARVIS, 1981 ; LISK, 1972 ; MITCHELL, 1960 ; NALOVIC et PINTA, 1961 ; PEDRO ET DELMAS, 1970 ; PINTA et OLLAT, 1961 ; RAMBAUD, 1969.

Elément	B	F	V	As	Mo
Numéro atomique	5	9	23	33	42
Nombre de masse	10,8	19	50,95	75	96
Ions	B^{3+}	F^{-}	V^{3+} V^{5+}	As^{3+} As^{5+}	Mo^{6+}
Rayon Å	0,2	1,36	0,65 0,4	0,45	0,59
Ion dominant dans les sols	$B_4O_7^{2-}$	F^{-}	VO_4^{3-}	AsO_4^{3-}	$Mo_2O_7^{2-}$
Rayons Å atomique	0,85	0,72	1,32	1,21	1,35
Rayons Å ionique	0,25	1,36	0,85 0,56	0,69 0,47	0,67
Teneurs de l'élément dans					
- les Roches ppm	10	500-600	135-150	5	0,2-2
- les Sols ppm	1-170	200	20-500	40-70	1-2

Tableau 24-A : Eléments mineurs existant dans les sols sous forme anionique

Elément	Li	Ba	Sr	Cr	Ni	Co	Cu	Zn	Pb	Hg	Cd
Numéro atomique	3	54	38	24	28	27	29	30	82	80	48
Nombre de masse	6,9	137,3	87,6	52	58,7	58,9	63,5	65,4	207,2	200,6	112,4
Ions	Li ⁺	Ba ²⁺	Sr ²⁺	Cr ³⁺ Cr ⁶⁺	Ni ²⁺ Ni ³⁺	Co ²⁺ Co ³⁺	Cu ⁺ Cu ²⁺	Zn ²⁺	Pb ²⁺	Hg ²⁺	Cd ²⁺
Rayon en Å	0,68	1,30	1,10	0,64	0,78	0,82 0,65	0,95 0,83	0,74	1,17	1,05	0,92
$\rho M^+/O^{2-}$	0,51	0,97	0,82	0,49	0,58	0,61 0,48	0,71 0,62	0,55	0,88	0,78	0,69
pH ion/hydro.		13,9	13,3	6,5	7,5	7,5	3,0 6,0	7-8(11)	7,5-13	2,5	8,0
Teneurs de l'élément dans											
- les Roches ppm	20	250-500	300-400	100-200	75-100	25	50-70	70-130	13	0,5	0,2
- les sols ppm	30	100-3000	50-1000	100-300	40	8	0-250	50-100	10-25	0,01-0,3	0,06

Tableau 24-B : Données essentielles concernant certains éléments présents sous forme cationique dans les sols.

NB. pour le cuivre II et le zinc, il existe, à partir de pH 13 et 11 respectivement une forme anionique soluble (CuO_2^{2-} et ZnO_2^{2-}).

2. LES ANIONS.

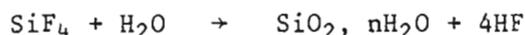
2.1. LE FLUOR.

A. *Quelques propriétés du fluor.*

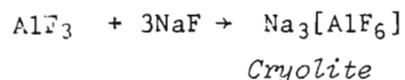
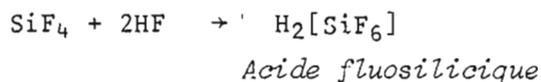
Le fluor porte le numéro 9 et son nombre de masse est de 19. L'ion fluor F^- a un rayon ionique très proche de l'ion oxhydrile ; aussi dans certains minéraux, il est susceptible d'occuper la place de OH^- (micas par exemple).

Un seul nombre d'oxydation est important . L'ion F^- est très fortement électronégatif ; il lui correspond un acide fluorhydrique HF, dont un certain nombre de propriétés ont un intérêt en pédologie :

- L'acide attaque le verre et la silice pour former un fluorure de silicium volatil et susceptible d'être décomposé par l'eau :



- L'acide fluorhydrique (ou l'ion fluorure) a un fort pouvoir complexant qui lui permet de s'ajouter à diverses molécules :



Cette cryolite est le fondant de l'alumine dans la préparation de l'aluminium électrolytique.

- Le zirconium forme une laque rouge insoluble avec l'alizarine. En présence d'ions F^- , cette laque est détruite, avec complexation du zirconium par le fluor.

- Le fluorure de sodium est utilisé pour complexer les ions ferriques .

B. Origine du fluor.

Les roches contiennent 5 à 600 ppm de fluor. Les gaz émis par les volcans en contiennent également des teneurs importantes. Les roches ignées acides et les schistes sont ceux qui en renferment le plus, tandis que les calcaires et les grès n'en contiennent que peu (cf. tableaux 15-D et 15-E).

Parmi les minéraux fluorés les plus importants, il faut citer en premier lieu la *fluorine* ou *spath fluor* CaF_2 , cristallisant dans le système cubique.

Le fluor peut provenir également de l'atmosphère polluée par certaines usines de traitement des phosphates ou bien de fabrication de l'aluminium ou encore de divers produits organo-fluorés.

Alors que les fluorures alcalins (Na, K, NH_4) sont très solubles, le fluorure de calcium a une solubilité à 25°C de 0,017 g/litre, proche de celle du carbonate de calcium.

C'est un élément accessoire des granites, syénites et pegmatites ; il accompagne également les filons plombo-zincifères.

La *cryolite* Na_3AlF_6 est connue au Groenland.

L'*apatite* ainsi que la *francolite*, contiennent des teneurs importantes en fluor.

Le fluor existe également dans un certain nombre de produits lithinifères comme les micas *lépidolite* et *zinnwaldite*, ainsi que dans le phosphate *amblygonite*. On rappelle que la topaze et la tourmaline renferment des teneurs appréciables en fluor⁽¹⁾.

- (1). lépidolite $(\text{K}, \text{Li}) \text{Al}_2 \text{Si}_3 \text{O}_9 (\text{OH}, \text{F})$
 zinnwaldite $(\text{K}, \text{Li})_3 \text{Al}_3 \text{Fe}, \text{Si}_3 \text{O}_{16} (\text{OH}, \text{F})_2$
 amblygonite $2\text{LiF}, \text{Al}_2 \text{O}_3, \text{P}_2 \text{O}_5$
 topaze $\text{Al}_2, \text{SiO}_4, (\text{OH}), \text{F})_2$

Le contenu en fluor des *plantes* est de 1 à 5 ppm (feuilles). Le thé est un fixateur exceptionnel de fluor (jusqu'à 100 ppm), ainsi que le coton qui peut contenir 4000 ppm, sans dommage. Les *eaux* naturelles peuvent contenir jusqu'à 1 mg/l de fluor, teneur rarement dépassée.

C. Le fluor dans les sols.

La teneur moyenne du fluor dans les sols est de l'ordre de 200 ppm. Cet élément est probablement sous les formes difficilement solubles de fluorine, de francolite, ou alumino-fluoruré. Par conséquent, son assimilabilité est réduite et l'élément ne passe pas facilement dans les végétaux.

Les *carences en fluor* concernent l'alimentation des plantes et celle des humains. Le fluor peut être apporté aux plantes par les eaux d'irrigation. Le développement harmonieux du corps humain nécessite du fluor dont l'effet est bénéfique sur les caries dentaires et la formation du squelette.

L'*excès du fluor* dans les eaux, dans l'atmosphère, ou sur les sols résulte des activités industrielles. Au voisinage des usines préparant de l'aluminium ou des phosphates, les teneurs des feuilles dépassent alors 20-100 ppm de fluor, les tissus deviennent chlorotiques puis sont détruits. Ceci a été observé sur le maïs, le sorgho, les citrus etc.

2.2. LE BORE.

A. Quelques propriétés du bore et de ses ions.

Cet élément a pour numéro atomique 5 et pour masse atomique 10,8. Les deux valences caractéristiques sont -3 et +3. En fait, toutes les substances naturelles dérivent de l'*acide borique* H_3BO_3 à partir

duquel se forment plusieurs séries de sels :

- les *métaborates* correspondant à l'ion BO_2^-
- les *orthoborates* " " " " BO_3^{3-}
- les *tétraborates* " " " " $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$

A cet anion correspond le *borax* $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ qui est un sel très utilisé.

- les *perborates*, correspondant à l'ion $\text{B}_4\text{O}_8^{2-}$, proviennent de l'action de l'eau oxygénée sur le borax. Ils ont une importance considérable comme agent de blanchiment des tissus.

On peut *identifier* le bore en préparant un borate de méthyle à partir de l'alcool méthylique :



Ce borate de méthyle communique à la flamme une couleur verte caractéristique.

On peut également chauffer ensemble de l'acide borique, du fluorure de calcium et de l'acide sulfurique. Il se forme du fluorure de bore qui colore la flamme en vert :



On utilise en chimie analytique la propriété du borax (ou de l'anhydride borique) de former avec certains oxydes métalliques des colorations caractéristiques (perles au borax).

B. Origine du bore.

Les roches contiennent en moyenne 10 ppm de bore. Le bore est plus abondant dans les roches sédimentaires que dans les roches ignées ; parmi les premières celles d'origine marine sont les plus riches. L'eau de mer en renferme des teneurs appréciables (cf. tableaux IV-3 et IV-4).

Dans la nature, l'acide borique existe dans les "*suffioni*" de Toscane, en Italie. Il s'agit de vapeurs d'eau chaude chargée d'acide borique et de fluorure d'ammonium. Par refroidissement de ces

vapeurs on obtient la cristallisation de l'acide borique.

Les eaux de certains lacs d'Amérique du Nord et du Sud ou d'Asie contiennent des borates qui se déposent par évaporation. Il s'agit de *borax* ou bien d'*ulexite* $\text{NaCaB}_5\text{O}_9, 8\text{H}_2\text{O}$; de *colemanite* $\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11}, 5\text{H}_2\text{O}$; de *pandermite* $\text{Ca}_8\text{B}_{20}\text{O}_{31}, 15\text{H}_2\text{O}$; de *rasorite* $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7, 4\text{H}_2\text{O}$.

C. Le bore dans les sols.

Les teneurs en bore des sols des régions humides des zones tempérées et de la zone intertropicale sont faibles 1 à 10 ppm.

Par contre, les sols des régions arides ou semi-arides ou tout au moins à saison sèche marquée, comme Israël, la Yougoslavie, le sud de l'U.R.S.S., la Bulgarie, renferment de 25 à 170 ppm de bore. Parmi ceux-ci les sols dérivés de calcaire ou de basalte sont les plus riches. Il en est de même des sols où les métaux alcalins jouent un rôle important (solonetz, sols salins divers). Dans tous les cas, le bore est plus abondant dans les horizons humifères que dans les horizons minéraux sous-jacents.

Le bore dit *assimilable* des sols est extrait généralement par l'eau ; les teneurs obtenues varient entre 0,1 et 1-2 ppm.

La *déficienc*e en bore est particulièrement nette chez certains végétaux comme la betterave, le blé, l'orge, les pois. L'appréciation de cette déficienc

e varie avec la nature des sols (0,5 à 3 ppm). Elle peut être combattue en ajoutant du borax aux engrais.

L'*excès* de bore (toxicité) apparaît pour des teneurs (extraites à l'eau) de 1,5 ppm. Il peut être combattu par chaulage.

2.3. L'ARSENIC.

A. Quelques propriétés de l'arsenic.

L'arsenic a pour numéro atomique 33 et pour nombre de masse 75.

Les valences sont -3 +3 et +5. En fait, si dans certains minéraux, -3 et +3 interviennent, dans les sols l'arsenic est présent essentiellement à la valence +5.

A l'arsenic correspondent :

- 3 H_3As hydrogène arsénié
- +3 As_2O_3 et H_3AsO_3 (anhydride et acide arsénieux)
- +5 As_2O_5 et H_3AsO_4 (anhydride et acide arsénique)

Il correspond à l'acide arsénieux des métaarsénites dérivés de l'acide métaarsénieux $HAsO_2$, tels que le *vert de Scheele* $Cu(AsO_2)_2$ ou le *vert de Schweinfurt* mélange d'arsénite et acétate de cuivre.

L'acide arsénique présente des points communs avec l'acide phosphorique, en ce qui concerne le rayon ionique ; dans certaines apatites, AsO_4^{3-} peut prendre la place de PO_4^{3-} . De plus, les arsénia-tes de Ca, Al, Fe, Mn sont très peu solubles puisque leur pKps est compris entre 16 et 29 avec les valeurs suivantes : $AlAsO_4$, 16 ; $Ca_3(AsO_4)_2$, 18 ; $Mg_3(AsO_4)_2$, 20 ; $FeAsO_4$, 20 ; $Mn_3(II)(AsO_4)_2$, 29. Les similitudes entre l'arsenic et le phosphore concernent également H_3P et H_3As , mais celles-ci ont peu de répercussion dans les sols. Les arsénia-tes alcalins et monocalciques sont au contraire facilement solubles dans l'eau.

A l'acide orthoarsénique H_3AsO_4 correspond, comme pour l'acide phosphorique, un acide métaarsénique $HAsO_3$ et un acide pyroarsénique $H_4As_2O_7$ dont les sels sont connus.

On peut *identifier* l'arsenic au moyen de *l'appareil de Marsh* utilisé en toxicologie. Les arsénia-tes donnent un précipité caractéris-tique rouge brique AsO_4Ag_3 avec le nitrate d'argent. On obtient

également avec le magnésium et l'ammonium un arséniate ammoniaco-magnésien $MgNH_4AsO_4$ qui, par calcination, donne du pyroarséniate de magnésium $Mg_2As_2O_7$.

Le réactif molybdique donne, avec les arsénates, un précipité jaune d'arséniomolybdate.

Le nitrate de baryum donne un arséniate blanc de baryum, soluble dans les acides.

B. Origine de l'arsenic.

Les teneurs de la lithosphère en arsenic est réduite: environ 5 ppm. Un certain nombre de *minéraux* sont particulièrement riches en arsenic, à savoir: le *réalgar* As_2S_2 ; l'*orpiment* As_2S_3 ; la *smaltine* As_2Co ; la *nickeline* As_2Ni ; le *mispickel* $AsSFe$; la *cobaltine* $AsSCo$. Cet élément est localisé surtout dans les *roches ignées* et dans les *schistes*.

L'arsenic est également présent dans les *combustibles naturels* : charbon, 2 à 20 ppm ; pétrole, 0,05 à 1,1 ppm. La combustion de ces matériaux projette dans l'atmosphère des quantités d'arsenic non négligeables. C'est le cas également d'opérations de traitement de certains minerais de plomb, d'argent, d'or, de fer (pyrites) qui contiennent de l'arsenic en petites doses. L'arsenic est également un produit accessoire des superphosphates (2 à 1200 ppm).

Certaines *eaux naturelles* contiennent de l'arsenic (Massif Central).

Dans certains *organes* des *animaux* (thymus, cerveau, glande thyroïde, ongles, cornes, poils etc.) on trouve également de l'arsenic.

Dans les *plantes*, l'arsenic existe avec des teneurs voisines de 3,6 ppm dans les végétaux terrestres, 30 ppm dans les végétaux marins.

Enfin, une très grande variété de *produits organiques* ou *minéraux* (produits pharmaceutiques divers, pesticides, herbicides) contiennent de l'arsenic.

Tous ces matériaux, à un moment ou un autre, sont oxydés, lancés dans l'atmosphère, ou bien déposés directement sur le sol, auquel ils s'incorporent sous forme d'arséniate, parfois par l'intermédiaire d'*acide cacodylique*.

C. *L'arsenic dans les sols.*

Les teneurs en arsenic des sols varie généralement de 40 à 70 ppm avec un maximum de 180 ppm. En raison de sa parenté avec le phosphore, cet élément a un comportement très voisin et on a pu montrer l'existence de fractions liées au fer, à l'aluminium, au calcium. L'arsenic peut migrer vers la profondeur. L'*acide cacodylique* (diméthylarsinique) constituant important des herbicides est oxydé en gaz carbonique et acide arsénique.

Carence en arsenic.

Cette carence est mal connue. LISK (1972) estime, sans donner de chiffres, que de faibles quantités sont bénéfiques pour les plantes⁽¹⁾.

Toxicité.

Par contre, on connaît mieux la toxicité qui semble se manifester à partir de 25 ppm ; vers 100 ppm la formation des fruits est ralentie puis arrêtée. Le riz apparaît très sensible à l'arsenic, sans doute par suite de la réduction de l'arséniate ferrique insoluble en arsénite ferreux très soluble. L'addition de superphosphate (qui contient des teneurs en arsenic non négligeables) peut être aggravant. Dans certains cas, on ajoute des arséniates sur les plantes pour lutter contre les parasites du coton (aux U.S.A.) ou de la vigne (en France).

(1). On rappelle que l'arsenic, à faibles doses, est également utilisée pour soigner diverses affections de l'homme.

La lutte contre les effets toxiques de l'arsenic comprend le chaulage, l'addition de matières organiques ou des chélates de fer, d'aluminium ou de zinc.

2.4. LE VANADIUM.

A. Quelques propriétés du vanadium et de ses dérivés.

Le vanadium a pour numéro atomique 23 et nombre de masse 50,95. Une caractéristique importante est le nombre élevé de valences 2+, 3+, 4+, 5+ et 7+. Les valences 3+ et 5+ sont les plus importantes.

Une caractéristique très importante du vanadium est l'existence d'anhydrides et des acides correspondant à ceux du phosphore et de l'arsenic.

La série d'oxydes est la suivante :

V_2O_2	V_2O_3	oxydes vanadeux
V_2O_4		oxyde hypovanadique
V_2O_5		oxyde vanadique
V_2O_7		oxyde pervanadique

A l'oxyde vanadique correspond l'acide vanadique, comme pour P ou As, l'acide orthovanadique VO_4H_3 , l'acide métavanadique VO_3H , l'acide pyrovanadique $V_2O_7H_4$, dont on connaît divers sels.

Les divers acides ont une solubilité très réduite ; les pKps sont pour :

VO_2H_2	15
VO_3H_3	34
VO_3H_4	23

On utilise au laboratoire les métavanadates d'ammonium et de sodium.

Le vanadium peut se reconnaître au laboratoire par certaines

réactions colorées spécifiques.

B. *Origine du vanadium.*

La teneur des roches en vanadium est de 135 à 150 ppm (roches ignées 90 ppm).

On connaît quelques minéraux comme la *patronite* V_2S_9 ou VS_4 , la *carmotite*, vanadate hydraté de potassium et uranium, et la *vanadinite* $(V_2O_8Pb_3)_3 \cdot PbCl_2$ que l'on peut rapprocher de l'apatite. Le vanadium est présent à l'état diffus dans de nombreuses roches : V^{3+} , dont le rayon ionique est 0,65 Å, accompagne Fe^{3+} dans la chromite et la magnétite ; V^{5+} , dont le rayon ionique est 0,40 Å, peut substituer Al^{3+} dans les minéraux argileux ; l'anion VO_4^{3-} est très proche de PO_4^{3-} ; le vanadium s'accumule également dans certains bauxites ou cuirasses.

Dans les roches, les teneurs connues sont les suivantes : granites 3 à 10 ppm; gneiss 100 à 150 ppm; basaltes et amphibolites 100 à 300 ppm; calcaire 2 à 20 ppm; grès 10 à 60 ppm; schistes 30 à 500 ppm.

C. *Le vanadium dans les sols.*

Les teneurs varient de 20 à 500 ppm (moyenne 100 ppm), sans qu'il y ait de relation évidente avec les types de sols et les climats ; par contre, les variations avec les roches-mères sont très nettes. Dans la plupart des profils, les horizons humifères sont plus riches que les horizons minéraux sous-jacents.

Le vanadium influence la réduction des nitrates et la fixation de l'azote par les nodosités des légumineuses.

3.5. LE MOLYBDÈNE.

A. *Quelques propriétés du molybdène et de ses dérivés.*

Le molybdène a pour numéro atomique 42 et pour nombre de masse 96.

Le molybdène présente plusieurs valences dont +3, +5 et surtout

+6 à laquelle correspond l'*anhydrique molybdique* Mo_2O_6 , légèrement soluble dans l'eau (2g/litre), et l'*acide bimolybdique* $\text{H}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$.

Les sels courants dérivés de cet acide ont des formules complexes $\text{M}_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} + n\text{H}_2\text{O}$, dont un sel très utilisé en chimie du sol est le molybdate d'ammonium $(\text{NH}_4)_6 \text{Mo}_7\text{O}_{24}, 4\text{H}_2\text{O}$. Ce sel forme des molybdates encore plus complexes avec des anions comme PO_4^{3-} , AsO_4^{3-} , VO_3^- , et l'acide silicique et des produits organiques comme la quinoléine donnant des produits peu solubles à poids moléculaires élevés permettant des dosages.

C'est ainsi que l'on peut doser le phosphore grâce au phospho-molybdate d'ammonium $3(\text{NH}_4)_2\text{O}, \text{P}_2\text{O}_5, 24\text{MoO}_3$, la silice⁽¹⁾ au complexe silico-molybdo-quinoléine $(\text{C}_9\text{H}_7\text{N})_4\text{SiO}_4, 12\text{MoO}_3\text{H}_4$ qui présentent l'avantage d'adjoindre de petites quantités de P ou de Si à de très gros volumes de précipités insolubles en milieu nitrique, permettant des dosages volumétriques aisés, après dissolution dans la soude.

De plus, ces complexes sont sensibles à l'action de réducteurs (acide ascorbique, hydrazine, chlorure stanneux) avec développement d'une coloration bleue dont l'intensité peut être mesurée par colorimétrie.

B. Origine du molybdène.

La teneur moyenne en molybdène des roches est faible 1 à 2 ppm. Les minéraux molybdiques sont peu nombreux et très localisés lorsqu'ils sont en abondance surtout aux U.S.A. (Colorado), un peu au Mexique, au Chili et en Norvège. Le minéral le plus fréquent est la *molybdénite* MoS_2 , gris noir, feuilleté, soyeux, tachant les doigts ; et à un degré moindre la *wulfénite* MoO_3, PbO présent dans les gisements plombifères.

Les teneurs des roches sont les suivantes :

(1). SEGALEN, 1954.

- roches ultrabasiqnes	0,2 - 0,4	ppm
- " basiques	1,4	"
- " granites	1,9	"
- " schistes et argiles	2	"
- " grès et calcaires	0,2 - 0,4	"

Dans les plantes, les teneurs en molybdène sont peu élevées avec 0,2 à 1,0 ppm dans les feuilles. Une teneur supérieure à 10 ppm, résultant de l'application de molybdates en abondance, est préjudiciable aux végétaux.

C. Le molybdène dans les sols.

Les teneurs des sols en molybdène se situent entre 1 et 2 ppm ; Mais les écarts sont très larges puisqu'ils vont de 0 à 24 ppm.

Les sols des régions arides et semi-arides ont des teneurs plus fortes que ceux des régions humides avec des valeurs allant de 2 à 5 ppm ; c'est le cas des vertisols, des chernozems et des sols halomorphes. Les horizons humifères sont plus riches que les horizons minéraux sous-jacents ; les sols argileux sont plus riches que les sols sableux ; les sols à pH neutre ou basique ont de meilleures teneurs que les sols à pH acide.

Les *déficiences* en molybdène ont une répercussion très nette sur le cycle de l'azote (la réduction de l'azote nitrique, la fixation de l'azote par les nodosités sont contrariées). Le rendement de diverses légumineuses (pois ou trèfle) celui du maïs, de diverses cultures maraîchères (chou-fleur), des citrus est affecté par le manque de molybdène.

On a proposé, pour déterminer le molybdène dit assimilable, diverses solutions d'extraction comme l'eau, l'acétate d'ammonium à pH 7, l'acide acétique à 2,5%, un tampon acide oxalique - oxalate d'ammonium à pH 3,3, une solution de tributylcitrate etc. ; une culture

d'*Aspergillus niger*. Ces diverses techniques n'extraient qu'une fraction du molybdène total et il est considéré que 0,01 à 0,1 ppm sont des chiffres trop faibles pour un bon développement des végétaux.

On lutte contre les carences en molybdène en ajoutant du molybdate (de sodium ou ammonium) aux engrais, en trempant les graines dans une solution de molybdate ou en pulvérisant sur les jeunes plants une telle solution.

3. LES CATIONS.

Les éléments suivants ne sont connus, dans les sols que sous forme de cations (ou des hydroxydes ou des sels correspondants) : ils ont été divisés en trois groupes :

a). Les cations alcalins et alcalino-terreux (autres que K^+ , Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} déjà abondamment étudiés dans divers chapitres) essentiellement Li^+ , Ba^{2+} , Sr^{2+} .

b). Les cations susceptibles de s'accumuler parfois dans les sols et, le plus souvent, utiles aux végétaux : Cr^{3+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} .

c). Les cations résolument nuisibles aux plantes, et à travers elles, aux humains et dont la présence dans les sols est récente et due aux activités industrielles : Pb^{2+} , Hg^{2+} , Cd^{2+} .

3.1. LES ALCALINS ET ALCALINO-TERREUX.

3.1.1. LE LITHIUM.

A. *Caractéristiques des ions et des sels.*

Le lithium est un élément léger (numéro atomique 3 et nombre de masse 6,9). Il présente un certain nombre de propriétés des métaux alcalins : hydroxyde et sels *très solubles*, comme le chlorure, le carbonate et phosphate. Le lithium colore intensément la flamme en rouge.

Le carbonate de lithium est utilisé comme fondant dans certaines fusions, ce qui évite d'introduire d'autres métaux alcalins plus courants.

B. *Dans la nature* le lithium est peu répandu avec une valeur moyenne de 20 ppm (et des écarts de 5 à 200 ppm).

Les minéraux les plus représentatifs sont des micas comme

Hydroxyde ou sel Cation	Hydroxyde	Carbonate	Sulfure	Sulfate	Phosphate
Li ⁺		1			1
Sr ²⁺	1	9,6			27
Ba ²⁺	1	8,8		10	29
Cr ³⁺	30				23
Ni ²⁺	15	9	25,4		30
Co ²⁺	14,2	12,8	20,4		
Cu ²⁺	19,5	9,3	36,1		
Zn ²⁺	17	10,8	22		
Pb ²⁺	15 à 18	14	28	8	42
Hg ²⁺	25	16	53		13
Cd ²⁺	13	14	28		32

← PO₄H Ba

← PO₄H Hg

Tableau 24-C : Produit de solubilité, exprimé en pKps, de quelques hydroxydes ou sels correspondant aux cations examinés.

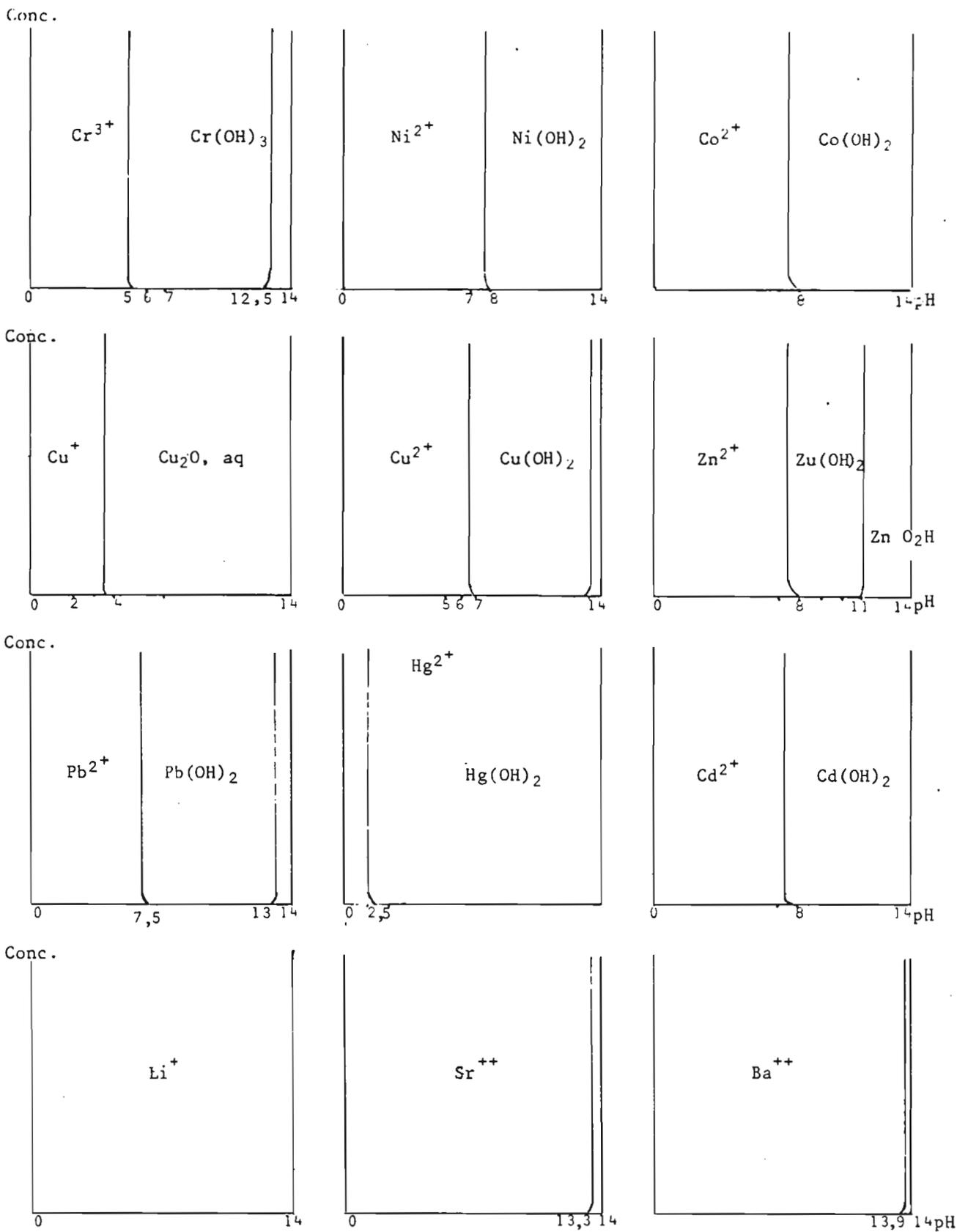


Tableau 24-D : Diagrammes concentration/pH des correspondants à la transformation ions-hydroxydes des cations examinés.

la *lépidolite* $(K, Li) Al_2 Si_3 O_9 (OH, F)_2$ et la *zinnwaldite* $(K, Li)_2 Fe Al_3 Si_3 O_{16} (F, OH)_2$. On connaît également le *spodumène* $Li, Al, Si_2 O_6$ et l'*amblygonite* phosphate fluoré de lithium aluminium (et sodium). $PO_4 Al, (Li, Na) F$. Ces minéraux ont été pendant longtemps exploités comme source de lithium. On connaît maintenant des carbonates naturels découverts dans les salars de Bolivie.

Les micas et phosphates précédents sont associés à certaines roches acides (granites, microgranites et surtout pegmatites). Les roches basiques sont nettement moins riches en lithium :

- Roches ultrabasiqes	0,5	ppm
- Roches basiques	15	
- Roches acides	40	
- Roches métamorphiques et argiles	60-70	
- Grès, calcaires	5-15	

On trouve de faibles quantités de lithium dans les cendres de plantes ; dans les charbons (0,5 à 25 ppm) dans les superphosphates (0,04 à 1,6 ppm) ; dans les eaux douces (1,1 ppb), dans l'eau de mer (180 ppb) ; dans l'air des villes (0,1 à 2,8 $\mu g/m^3$).

C. Le lithium dans les sols représente 30 ppm. Les sols des régions arides et semi-arides ont 20 à 40 ppm, tandis que dans les régions tropicales humides, l'éventail est très ouvert (1,8 à 400 ppm).

On a vu, dans le chapitre consacré au manganèse, l'importance du lithium dans certains minéraux comme les *lithiophorites*. Ces minéraux fonctionnent comme de véritables pièges à lithium. Il doit se trouver, quelque part aux environs, une source de lithium permettant cet approvisionnement.

3.1.2. STRONTIUM ET BARYUM.

A. *Caractéristiques des ions.*

Ces deux alcalino-terreux sont nettement plus lourds que le précédent :

	Numéro atomique	Nombre de masse
Sr	38	87,6
Ba	54	137,4

A chacun de ces deux éléments correspond un seul ion bivalent. Leurs halogénures sont très solubles tandis que les sulfates (cf. chapitre 16) carbonates et phosphates sont très peu solubles (tableau 24-C).

Le baryum colore la flamme en vert et le strontium en rouge.

B. *Origine du baryum et du strontium.*

Les valeurs donnant la répartition de ces deux éléments dans les roches sont 300 à 400 ppm pour le strontium et 250 à 500 pour le baryum. Les concentrations les plus importantes apparaissent dans des filons, sous forme de *barytine* $BaSO_4$ et *célestine* $SrSO_4$; les carbonates *witherite* $BaCO_3$ et *strontianite* $SrCO_3$ sont également connus. Des sels de strontium et baryum sont trouvés dans les évaporites et au voisinage de gisements de soufre.

Dans les diverses roches, ces éléments sont rares dans les roches ultrabasiques, mais beaucoup plus abondants dans les roches acides.

	Sr (ppm)	Ba (ppm)
- Roches ultrabasiques	20	1
- Roches basiques	400-450	270
- Roches acides	300	800
- Schistes	450	800
- Carbonates	610	120

On trouve également strontium et baryum dans les autres milieux naturels :

	Sr	Ba	
- Feuilles des végétaux	-	10-100)
- Superphosphates	25,9-36,6	0-100)
- Charbons	0,07-0,15	20-3000)
- Pétrole	-	750-1000) ppm
- Air urbain	0,05	0-1,5	µg/m ³

Ces valeurs montrent que le baryum est plus répandu que le strontium.

C. *Dans les sols.* Ces deux éléments sont présents suivant les teneurs présentées ci-après :

	Sr	Ba
- Sols (Tous)	50-1000	100-3000 ppm
- Régions sèches	90-3000	10-1500
- Régions tropicales humides	3 à 2000	10-3000

Ces valeurs indiquent que la présence de ces éléments est à peu près la même dans les sols des régions sèches et des régions humides, avec une influence prédominante des roches-mères sur l'abondance des métaux dans les sols.

Toutefois, il faut signaler que l'examen de sols des régions semi-arides du Moyen-Orient a montré l'existence, à côté du gypse et d'autres sulfates, de barytine et célestine, dans les aridisols⁽¹⁾.

3.2. LES CATIONS UTILES AUX PLANTES.

3.2.1. LE CHROME.

A. *Les propriétés des ions.*

Les caractéristiques des ions chrome sont présentées au tableau 24-B. Les valences sont nombreuses mais 3+ est la plus importante dans la nature. Le rayon ionique de Cr³⁺ est très proche de celui de Fe³⁺ et Al³⁺, ce qui rend les remplacements relativement aisés. Le

(1). ESWARAN, ILAIWI et OSMAN, 1981.

Le chrome peut prendre la place du fer ferrique dans les couches octaédriques de certains minéraux argileux⁽¹⁾ ou hydroxydes ; il peut également, même en petite quantité, modifier les conditions d'apparition de l'hydroxyde ferrique⁽²⁾.

Les sels chromiques sont caractérisés par de belles couleurs changeantes suivant le mode de préparation et le degré d'hydratation. Par exemple :

CrCl_3 anhydre	lilas
$\text{CrCl}_3, 6\text{H}_2\text{O}$	vert ou lilas
$\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3, 17-18 \text{H}_2\text{O}$	violet
$\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3, 11 \text{H}_2\text{O}$	vert

En réalité, la chimie des sels chromiques est fort complexe et ne peut être détaillée ici. Si les sels précédents sont relativement solubles, l'hydroxyde chromique ($\text{pKps} = 30$) et le phosphate chromique ($\text{pKps} = 23$) le sont très peu. L'hydroxyde chromique $\text{Cr}(\text{OH})_3$ remplace l'ion Cr^{3+} définitivement à partir de pH 6,5 ; par conséquent cet ion peut exister dans les sols acides.

A l'aide d'oxydants convenables, on obtient Cr^{6+} auquel correspondent deux séries de sels : les chromates CrO_4^{2-} et les bichromates $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, particulièrement importants dans certaines analyses relatives aux sols.

Les chromates alcalins sont très solubles tandis que les sels correspondants d'argent, de plomb et de baryum sont très peu solubles et peuvent être utilisés pour séparer et doser ces métaux.

Les bichromates (de potassium en particulier) sont des oxydants énergiques et peuvent être utilisés dans certains dosages, comme celui du fer (oxydation de Fe^{2+} en Fe^{3+}) ou celui de la matière organique

(1). BESNUS, FUSIL, JANOT, PINTA, SIEFFERMANN, 1976 ont montré l'existence, dans des altérations de dunite, au Brésil, de chlorites, nontronites, talc et chrysotile chromifères ; (2). NALOVIC, 1977.

du sol (tout le carbone organique est oxydé en CO₂).

L'attaque du chlorure de sodium par le mélange de bichromate de potassium et d'acide sulfurique donne lieu à la formation de *chlorure de chromyle* CrO₂Cl₂ :



Le dosage de la matière organique dans le cas de sols riches en chlorures donne donc lieu à des valeurs trop fortes de carbone par suite d'une consommation excédentaire de bichromate.

B. Origine du chrome.

Le seul minéral important pour le chrome est une spinelle la *chromite* FeCr₂O₄ (Cr₂O₃, FeO), minéral de couleur noire, fréquente dans les roches ultrabasiqes comme les péridotites (Nouvelle-Calédonie, Cuba, Philippines...). Un autre minéral, beaucoup moins fréquent, est la *crocoïse* PbCrO₄ chromate de plomb.

Dans les roches, les teneurs moyennes sont de 100 à 200 ppm, avec la répartition suivante dans les divers types de roches.

	ppm
- Roches ultrabasiqes	2-3000
- Autres roches ignées	20-40
- Schistes	100-400
- Calcaires	5
- Grès	10-100

Dans les plantes, les teneurs sont de 0,1 à 1 ppm.

Dans les eaux douces	0,18 ppb
Dans les eaux marines	0,05 ppb
Dans les superphosphates	66-243 ppm
Dans les charbons	5-60 ppm
Dans l'atmosphère des villes	0-0,048 µg/m ³

C. Le chrome dans les sols.

Les teneurs moyennes des sols se situent vers 100-300 ppm. Mais les écarts sont considérables : depuis quelques ppm jusqu'à 4000⁽¹⁾.

Les relations entre les teneurs en chrome, les types de sols, les conditions bioclimatiques dans lesquelles ces sols se sont formés ou évoluent actuellement, n'apparaissent pas évidentes. Par contre, les relations avec les roches-mères sont certaines. Lorsque les sols dérivent de roches sédimentaires ou éruptives acides ou neutres, les teneurs en chrome ne dépassent guère 300 ppm ; par contre, lorsqu'ils dérivent de roches ultrabasiques riches en chromite, les teneurs peuvent dépasser 5000 ppm⁽²⁾.

L'existence de chrome échangeable est possible dans les sols acides. Le remplacement par Cr^{6+} ou Cr^{3+} , de Al^{3+} ou Fe^{3+} dans les sites octaédriques des minéraux argileux phylliteux est également possible. Cr^{3+} peut encore prendre la place de Fe^{3+} dans les hydroxydes de fer. Mais les fortes teneurs en ion chrome sont surtout dues à la chromite héritée des roches ultrabasiques.

L'extraction du chrome assimilable est effectuée par divers auteurs à l'aide d'acide acétique à 2,5% à pH 2,5 ou avec de l'acétate d'ammonium N à pH 7. Le chrome extrait, sauf dans les sols acides ne dépasse guère 1 ppm.

A très faible dose, le chrome peut être considéré favorable à certains végétaux comme la vigne ou les agrumes. Chez l'homme, le chrome apparaît utile au métabolisme du glucose ; il éviterait l'artériosclérose et serait un agent anti-cholestérol.

Dans certains cas⁽³⁾, le chrome présente un *effet toxique* bien que d'après LISK⁽⁴⁾, si on ajoute du chrome au sol, très peu passe dans les plantes. Le chrome en excès inhiberait la germination.

(1). Dans les pédogenèses des régions humides de la zone intertropicale, on note une augmentation relative des teneurs en chrome, par suite du départ massif de la silice et du magnésium de la roche-mère.

(2). TERCINIER, 1964 : Nouvelle Calédonie ; SEGALEN et al, 1982 . Cuba ;

(3). MOULINIER et MAZOYER, 1974 ; GROSMAN, 1966. (4). LISK, 1972.

Pour combattre cet effet toxique du chrome, on peut le convertir en hydroxyde par addition de chaux ou en phosphate par addition de super ou phosphate tricalcique.

3.2.2. LE NICKEL.

A. Propriétés des ions.

Le nickel présente deux degrés d'oxydation +2 et +3 correspondant à deux séries d'oxydes (NiO gris verdâtre ; Ni₂O₃ noir; ainsi que Ni₃O₄ magnétique) et d'hydroxydes Ni(OH)₂ vert pomme, NiOOH.

Les sels de nickel^{II} sont verts (chlorure et sulfate). Le rayon ionique 0,78 Å de Ni²⁺ permet le remplacement de Mg²⁺ et Fe²⁺ dans les structures octaédriques des hydroxydes et minéraux argileux.

L'ion Ni²⁺ est stable jusqu'à pH 9.

L'hydroxyde Ni(OH)₂ et le phosphate de nickel sont peu solubles (pK_{ps} : 15 et 30).

On rappelle que le nickel est facilement caractérisé par sa réaction avec la diméthylglyoxime.

B. Origine du nickel.

La teneur moyenne dans les roches est de 75 à 100 ppm. Les concentrations en nickel comprennent des arseniures (Ni As) ou arsenio-sulfures (*disomose*) ; des pyrrotines et chalcopyrites nickelifères où les teneurs en nickel sont faibles (5-7%) ; la *pentlandite* (Fe,Ni)S, la *millerite* NiS.

Dans les *garniérites* de Nouvelle-Calédonie, le nickel existe dans les structures de minéraux argileux⁽¹⁾.

Dans les plantes terrestres, le contenu en nickel est de 0,1 à 1,0 ppm, dans l'eau douce 10 ppb, dans l'eau de mer 5,4 ppb.

Dans les roches, la répartition s'effectue de la manière suivante :

(1). CAILLERE, 1965, a montré la présence de nickel dans les couches octaédriques de nontronites, antigorites et berthiérines.

- Roches ultrabasiqes	1200 à 3000 ppm
- Roches éruptives basiques	150
- Roches éruptives acides	5-10
- Roches sédimentaires diverses	20-90
- Calcaires	10-20
- Grès	2

C. Le nickel dans les sols.

Les teneurs moyennes des sols en nickel est de l'ordre de 40 ppm. Mais les écarts sont considérables suivant les roches-mères. Les sols dérivés de péridotites ou serpentinites peuvent contenir 5000 ppm de nickel ; plus la roche est acide et moins le sol contient de nickel.

On a noté⁽¹⁾ dans certaines bauxites, des accumulations de nickel sous la forme d'hydroxyde mixte $4\text{Ni}(\text{OH})_2, \text{NiOOH}$. Il s'agit de concrétions (et non de galets) et l'accroissement du nickel est lié à la déferrification.

Dans les sols, en général, on observe que le nickel est plus abondant dans les horizons humifères que dans les horizons minéraux sous-jacents.

Dans les sols de Nouvelle-Calédonie, on considère que les fortes teneurs en nickel sont de nature à contrarier le développement harmonieux de la végétation.

(1). NICOLAS et KOTJCHOUBEY, 1972.

3.2.3. LE COBALT.

A. Les propriétés des ions.

Les caractéristiques des ions sont présentées au tableau 24-B. Deux valences (+2 et +3) sont connues, +2 est la plus commune. Le rayon ionique de Co^{2+} est proche de celui de Fe^{2+} et de Mg^{2+} , tandis que celui de Co^{3+} est voisin de Fe^{3+} .

A l'ion cobalteux correspond des sels généralement hydratés présentant de belles couleurs rose, bleu ou vert. Le *bleu de Thénard* est un aluminat de cobalt obtenu en calcinant l'alumine et un sel de cobalt.

Les oxydes de cobalt forment des combinaisons variées avec les oxydes de manganèse (cf. chapitre 21), qui fonctionnent comme un piège et le soustraient à l'absorption par les végétaux⁽¹⁾.

Le cobalt forme des hydroxydes et quelques sels peu solubles.

B. Origine du cobalt.

Les teneurs en cobalt de l'écorce terrestre sont faibles avec 25 ppm. Mais les concentrations en cobalt sont nombreuses et variées.

- Les *smaltines* sont des arséniures de cobalt (CoAs_2) où les impuretés sont fréquentes (S, Ni, Fe).

- Les *cobaltines* CoAs_2 , CoS_2 et bien d'autres, comme les asbolanes où Co est associé à Mn.

Dans les roches, le cobalt se répartit comme le chrome et le nickel : les teneurs sont fortes dans les roches ultrabasiqes, faibles dans les autres.

(1). Mc KENZIE, 1970. TAYLOR, 1981, indique que 79% du Cobalt des 43 sols qu'il a examinés sont liés au manganèse ; tandis que moins de 20% de Ni, Mo, Ba, Ga, Zn, Cr et Pb sont associés à ce métal.

- Roches ultrabasiques	200 ppm
- Roches basiques	30-45
- Roches acides	5-10
- Roches sédimentaires	1-50
- Schistes	10-50
- Dans les feuilles des végétaux terrestres.	0,01-0,50

C. Le cobalt dans les sols.

Les teneurs moyennes dans les sols sont de l'ordre de 8 ppm (1 à 40 ppm). Elles sont indépendantes des types de sols et de climats ; mais en relation étroite avec les roches⁽¹⁾.

Le cobalt assimilable est considéré comme celui qui est extrait par l'acide acétique à 2,5% (pH 2,5) ou à l'acide nitrique N, ou chlorhydrique N. Les quantités extraites varient de 0,05 à 1 ppm. Le cobalt est généralement plus abondant dans les horizons humifères que les horizons minéraux sous-jacents. Il est relativement plus abondant dans les fractions argileuses que dans les autres fractions du sol. Le cobalt existe dans certaines concrétions ferri-manganiques.

ADAMS et al (1969) ont montré que la fixation du cobalt par le trèfle est inversement proportionnelle à la teneur en manganèse du sol. Dans les sols contenant de 100 à 1000 ppm de manganèse, il faut ajouter de très fortes quantités de cobalt. Si le manganèse dépasse 1000 ppm, l'addition de sels de cobalt, n'est pas la bonne solution.

Le cobalt est un *élément utile* au *développement* des *plantes* et des *animaux* qui s'en nourrissent : formation de la vitamine B₁₂, formation de l'hémoglobine (s'il manque aux pâturages, le bétail ovin et bovin souffre d'anémie). On considère que 5 ppm de cobalt total et 0,02 ppm de cobalt assimilable sont des teneurs au-dessous desquelles

(1). Une remarque identique à celle faite pour le chrome et le nickel peut être faite pour le cobalt. Les sols dérivés de péridotites de Nouvelle-Calédonie et Cuba contiennent des teneurs beaucoup plus élevées que ceux dérivés d'autres roches-mères.

il ne faut pas descendre. On lutte contre la carence, en incorporant aux engrais du sulfate de cobalt.

3.2.4. LE CUIVRE.

A. Propriétés des ions.

Au cuivre (N.A. 29 et N.M. 63,4) correspond deux ions Cu^+ et Cu^{2+} . Ceux-ci ayant un rayon ionique proche de Mg^{2+} ou Fe^{2+} , peuvent prendre place dans les sites octaédriques des minéraux argileux. La frontière entre les ions et les hydroxydes se situe pour les ions cuivreux vers pH 3 et pour les ions cuivriques vers pH 6. Aux pH très basiques, il se forme un ion CuO_2^{2-} . L'ion cuivrique peut donc exister dans les sols acides.

Les sels cuivriques sont généralement colorés en bleu ou vert. L'hydroxyde est également bleu, tandis que l'oxyde est noir. La dissolution de sels de cuivre dans certains réactifs donne lieu à l'obtention de liqueurs connues, comme la *liqueur de Fehling*. Celle-ci est obtenue à partir de sel de cuivre, d'acide tartrique et d'un excès d'alcali et est utilisée pour caractériser les fonctions réductrices des sucres. On rappelle également le *vert de Scheele* (arsénite de cuivre) et *vert de Schweinfurth* (mélange d'arsénite et acétate de cuivre).

B. Origine du cuivre.(1)

La teneur en cuivre de la lithosphère est d'environ 50 à 70 ppm. Il existe des concentrations variées très recherchées ainsi :

- Le *cuivre natif* (Lac Supérieur aux U.S.A.).
- Sulfures : Cu_2S *chalcosine*, $\text{Cu}_2\text{S} + \text{Fe}_2\text{S}_3$ *chalcopyrite*, CuS *covelline*.
- Carbonates : 3CuO , 2CO_2 , H_2O *azurite*, 2CuO , CO_2 , H_2O *malachite*

(1). La liste suivante des minéraux cuprifères est à ajouter aux plus courants cités dans le texte : *bornite* $3\text{Cu}_2\text{S}$, Fe_2S_3 ; *énargite* $3\text{Cu}_2\text{S}$, As_2S_3 ; *panabase* $3\text{Cu}_2\text{S}$, Sb_2S_3 ; *tennantine* $4\text{Cu}_2\text{S}$, As_2S_3 ; *mélaconise* CuO ; *cuprite* Cu_2S ; *brochantite* CuSO_4 , 3CuO , H_2O ; *atacamite* CuCl_2 , 3CuO , $3\text{H}_2\text{O}$.

Parmi les principaux producteurs, on peut citer : USA, Chili, Zimbabwe, Canada, Zaïre (Katanga), URSS, Mexique...

- Silicates : CuSiO_3 *diopside*
- $\text{CuSiO}_3, 2\text{H}_2\text{O}$ *chrysocolle*

La répartition dans les roches est assez analogue à celle des éléments précédents (avec des teneurs exceptionnelles dans les schistes cristallins de la presqu'île de Kola avec 1000 ppm).

- Roches basiques	100-200
- Roches acides	10-20
- Roches métamorphiques	30-40
- Grès	3-15

Le cuivre est également présent dans les plantes 3-40 ppm dans les feuilles. Il est présent dans le sang d'animaux inférieurs.

Le cuivre est ajouté aux sols lors du traitement de la vigne par la *bouillie bordelaise* (sulfate de cuivre + chaux éteinte + eau).

C. Le cuivre dans les sols.

La teneur en cuivre des sols varie de 0 à 250 ppm. En France, où la teneur moyenne est de 20 ppm, un sol où a eu lieu un traitement contre les maladies de la vigne peut contenir jusqu'à 850 ppm de cuivre. Les sols "miniers" en URSS, au Katanga peuvent contenir jusqu'à 1% de cuivre.

C'est généralement l'horizon humifère qui est le plus riche en cuivre. On note également une certaine accumulation dans l'horizon B.

Le cuivre "assimilable" est extrait par diverses solutions comme l'acide acétique à 2,5%, l'acétate d'ammonium N, des acides forts dilués comme l'acide chlorhydrique N et des agents chélatants comme l'E.D.T.A. Dans les sols de France, l'acétate d'ammonium extrait 65 à 180 ppm soit environ 20% du cuivre total.

La *carence en cuivre* du sol se manifeste dans les sols sableux ou très riches en matière organique. Son appréciation dépend du réactif d'extraction et le niveau varie entre 0,5 et 3 ppm. En ce qui concerne le cuivre total, on considère qu'il y a carence au-dessous de 7-8 ppm.

La notion de *toxicité* est liée au pH du sol. Pour des sols neutres, elle est située vers 25-30 ppm, tandis que pour des sols acides elle est vers 50 ppm.

Le cuivre toxique peut être combattu en chaulant le sol de manière à transformer les ions cuivriques en hydroxyde.

3.2.5. LE ZINC.

A. Propriétés des ions.

Le zinc a pour NA 30 et NM 65,4 ; on ne connaît qu'une seule série d'ions correspondant à Zn^{2+} , dont la dimension est 0,70 Å, c'est-à-dire très proche de celle des ions Mg^{2+} et Fe^{2+} dont il peut prendre la place dans les structures.

La frontière entre les ions Zn^{2+} et l'hydroxyde $Zn(OH)_2$ se situe vers pH 7-8. En solution alcaline (à pH supérieur à 11), cet hydroxyde se dissout avec formation d'ions ZnO_2H^- et ZnO_2^{2-} .

Les différents composés du zinc : oxyde, hydroxyde, sels divers sont peu colorés (incolore ou blanc). L'oxyde de zinc chauffé avec du nitrate de cobalt donne une coloration verte (*vert de Rinnmann*). Le sulfure de zinc de synthèse est phosphorescent.

L'oxyde, l'hydroxyde, le carbonate, le sulfure de zinc sont très peu solubles. Par contre, le sulfate et le chlorure sont très solubles.

B. Origine du zinc.

La teneur en zinc des roches est en moyenne de 70-130 ppm. Les concentrations en zinc se font sous les formes suivantes :

Blende ZnS ; *calamine* Zn_2SiO_4, H_2O ; *smithsonite* $ZnCO_3$.

Les roches les plus riches en zinc sont les roches basiques.

Leur répartition est la suivante :

- Basaltes et gabbros	jusqu'à 400 ppm
- Roches métamorphiques (schistes)	50-300 ppm
- Roches carbonatées	4-20 ppm
- Grès	5-20 ppm
- Roches ignées acides	80 ppm

C. Le zinc dans les sols.

Les teneurs les plus courantes se situent entre 50 et 100 ppm ; mais on peut avoir de quelques ppm jusqu'à 900 ppm.

L'examen du contenu en zinc de différents sols ne met pas en évidence de relation précise avec le type de sol et les conditions bioclimatiques. Par contre, la relation avec les roches-mères est très nette.

La connaissance de la *déficience* en zinc des plantes cultivées est ancienne. Celle-ci se traduit, chez le riz irrigué par exemple, par des feuilles chlorotiques ou tachetées de brun-rouge, tandis que la plante se développe mal et peut mourrir 4 à 6 semaines après transplantation⁽¹⁾. La déficience en zinc est également connue chez le maïs, le cotonnier et le caféier.

L'estimation de la déficience en zinc a donné lieu à la mise au point de très nombreuses techniques. Outre les solutions acides habituelles (acide chlorhydrique N, acide acétique 2,5%), on utilise du chlorure de potassium normal, acétate d'ammonium normal, acétate de sodium normal (à pH 4,8), de l'E.D.T.A., du chlorure de magnésium 2N (en raison du rayon ionique proche de celui du zinc). Ces diverses solutions extraient entre 5 et 20% du zinc total.

(1). PONNAMPERUMA, 1972 ; MOORMANN et VAN BREEMEN, 1978.

La *déficience* en zinc est fréquente dans les sols acides, par suite de l'élimination facile du zinc échangeable ; on estime que 1 à 3 ppm de zinc correspond à un manque de zinc pour la végétation.

La toxicité en zinc est rare ; elle peut se produire au-dessus de 100 ppm et spécialement autour des usines de traitement des minerais.

Le dernier groupe des cations concerne les trois métaux : plomb, cadmium et mercure. Ils sont généralement peu ou très peu abondants dans les sols où ils ne constituent pas des éléments indispensables à la croissance des végétaux, mais dès un seuil relativement bas, se montrent très toxiques et pour les végétaux et pour les animaux et humains qui s'en nourrissent.

3.3. QUELQUES CATIONS POLLUANTS.

3.3.1. LE PLOMB.

A. Propriétés des ions et des sels.

Le plomb fournit des ions dont les valences sont 1+ 2+ 4+ et 5+, mais le plus fréquent dans les minéraux et dans les sols est 2+.

Le rayon ionique de Pb^{2+} est 1,17 Å ; cet ion est donc trop volumineux pour tenir dans la structure des minéraux argileux.

Les sels de plomb, y compris le chlorure, sont peu solubles (cf. tableau 24-C).

B. Origine du plomb.

La teneur moyenne des roches est faible 13 ppm. Les concentrations en plomb, souvent associées à celles du zinc se font sous les formes suivantes : *galène* PbS , *cérousite* $PbCO_3$, *anglésite* $PbSO_4$, *crocoïse* $PbCrO_4$. On trouve également du plomb dans certaines *crandalites* (dites plombogummites).

Le plomb est un métal très utilisé dans la vie courante. De ce fait, il risque de se répandre très facilement. On peut citer quelques usages : tuyaux divers ; accumulateurs ; combustion de l'essence contenant du plomb tétraéthyle ; caractères d'imprimerie (et de ce fait papier journal) ; plomb de chasse (et oiseaux abattus) ; insecticides. Bien entendu, le voisinage des usines et les fumées industrielles près des villes sont susceptibles d'augmenter les teneurs en plomb, avec $16 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

Dans les diverses roches, le plomb est présent avec les teneurs suivantes :

- Roches basiques	8	ppm
- Roches acides	20	
- Roches métamorphiques	15-20	
- Grès et calcaires	7-10	

C. Le plomb dans les sols.

Les teneurs habituelles sont de 10 à 25 ppm. Mais on peut atteindre 1200 ppm.

L'observation de divers sols aboutit à la remarque que les horizons humifères sont plus riches que les horizons minéraux et que le plomb augmente avec les teneurs en argile.

3.3.2. LE MERCURE.

A. Propriétés chimiques.

Le mercure fournit deux ions correspondant à Hg^+ et Hg^{2+} . Le deuxième est le plus fréquent dans les roches et sols.

L'ion Hg^{2+} est relativement volumineux avec un rayon ionique de $1,05 \text{ \AA}$ et ne convient pas aux minéraux argileux. Les sels mercuriels sont particulièrement peu solubles (y compris le chlorure).

Le mercure mercurique est réductible à l'état mercurieux par le chlorure stanneux d'où la formation de calomel Hg_2Cl_2 qui précipite en flocons blancs. Cette réaction est utilisée au cours du dosage du fer (méthode Zimmermann et Rheinhardt). Les sels de mercure donnent

une coloration violette à bleu avec la diphénylcarbazine en milieu nitrique.

B. *Origine du mercure.*

Le mercure existe parfois dans la nature à l'état natif, mais le minéral le plus fréquent est le *cinabre* HgS.

La présence de mercure dans les roches est faible avec 0,5 ppm. La répartition dans les roches se fait de la manière suivante :

- Roches ignées	0,06	ppm
- Schistes	0,4	
- Calcaires	0,03	
- Grès	0,03-0,1	

Le mercure est présent dans les charbons (0,07 à 33 ppm), dans le pétrole (0,02 à 30 ppm), dans les plantes (0,015 ppm). Il est incorporé aux peintures, aux fongicides et par l'intermédiaire de formes organiques (méthyl- ou phénylmercure), passe dans les aliments des animaux puis dans ceux des humains, provoquant des troubles très graves pouvant entraîner la mort.

C. *Dans les sols*, les teneurs en mercure sont en moyenne 0,03 mais varient de 0,01 à 0,3 ppm. Cette teneur peut atteindre 5 ppm au voisinage des mines.

3.3.3. LE CADMIUM.

A. *Propriétés des ions et des sels.*

L'ion Cd^{2+} est le seul connu. De rayon ionique 0,92 Å, le cadmium ne peut participer à la structure des minéraux argileux. Les sels et hydroxydes de cadmium sont très peu solubles (cf. tableau 24-C).

B. *Origine du cadmium.*

Les concentrations de cadmium sont rares. Il faut citer la *greenockite* CdS. Le cadmium accompagne le zinc dans la *blende*, le plomb dans la *galène* mais est présent en très faible proportion (par

exemple, il y a dans la blende 900 fois plus de zinc que de cadmium). Le cadmium est utilisé en lithographie, gravure, et soudure. Il constitue une impureté des engrais, du charbon, du pétrole. Les poussières des usines de traitement des minerais de zinc et de plomb contiennent du cadmium.

Cet élément est peu abondant dans les roches avec 0,2 ppm.

On a mesuré les teneurs suivantes :

	ppm		ppm
Schistes	0,03	superphosphates	7 à 170
Grès	0,03	charbons	0,2-0,5
Calcaires	0,04	pétroles	0,0015-0,0018
		plantes	0,2-0,8
		air des villes	→ 0,0017 $\mu\text{g}/\text{m}^3$

C. Le cadmium est présent dans les sols avec une teneur de l'ordre de 0,06 ppm, et varie de 0,01 à 0,7 ppm.

4. CONCLUSIONS.

Cette revue du comportement de quelques éléments mineurs dans les sols appelle plusieurs commentaires finaux d'ordre général :

. Cette revue a été limitée à un certain nombre d'éléments dont le comportement a été estimé significatif dans le domaine de l'accumulation, de l'intérêt agronomique, de la toxicité ou de l'empoisonnement de l'environnement. On aurait pu y ajouter I^- , Cs^+ , Rb^+ , Sn^{4+} , Sb^{3+} , Te^{2+} , Te^{4+} , Be^{2+} , Se^{2+} , Se^{4+} , Bi^{3+} ... sur lesquels on possède maintenant des données.

. Le comportement des éléments mineurs dans les sols est conditionné par les caractéristiques des ions, des hydroxydes et des sels.

. La position de la limite entre les ions et les hydroxydes correspondants permet de se rendre compte si l'ion est stable dans les conditions de pH usuels des sols. La forme ionique permet l'absorption par les végétaux, mais aussi une élimination plus commode surtout lorsque le sol est très acide. L'addition de chaux facilite la formation d'hydroxydes peu solubles et combat les phénomènes de toxicité.

- La dimension de certains ions favorise leur pénétration dans les réseaux des minéraux argileux, c'est le cas de V^{3+} , V^{5+} , As^{5+} ou Mo^{6+} dont le rayon ionique est proche de celui du silicium et qui peuvent prendre place dans les sites tétraédriques. C'est le cas également pour Cr^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} qui peuvent prendre place dans les couches octaédriques. De même, VO_3^- , AsO_4^{3-} peuvent se substituer à PO_4^{3-} , dans les phosphates.

- Une fois introduite dans les réseaux des minéraux argileux, des oxydes et hydroxydes, des phosphates, certains éléments sont, en quelque sorte, "mis en réserve" et suivent le sort de leurs hôtes, un peu comme Al dans la goethite alumineuse. Ce n'est pas le cas pour d'autres qui, en raison de leur taille, comme le plomb, le mercure ou le cadmium ne peuvent s'accumuler qu'à l'extérieur des réseaux cités précédemment.

. De nombreux éléments étudiés ont, en outre, des hydroxydes, des sels peu ou très peu solubles. C'est le cas pour beaucoup de sulfures, sulfates, carbonates, phosphates etc... (de chlorures pour Pb et Hg) qui, du fait de cette très faible solubilité, peuvent s'accumuler très longtemps dans les sols.

. L'existence de plusieurs niveaux d'oxydation permet certains éléments de changer de comportement lors de la submersion des sols. C'est le cas notamment de l'arsenic, du vanadium.

. L'abondance de matières organiques dans certains sols ou horizons fait qu'une partie des éléments est incorporée dans des chélates et échappe au comportement habituel des ions.

. La très faible quantité des éléments présents, à côté de voisins très abondants au comportement similaire, fait qu'il est souvent difficile de connaître le sort exact des éléments et certains auteurs constatent que la chimie de ces associations d'éléments est encore mal connue.

. L'examen de la répartition des éléments dans les divers sols du monde ne permet pas d'affirmer que certains sont plus favorables que d'autres à la présence d'éléments particuliers. Les roches-mères paraissent, par contre, déterminantes dans la présence et l'abondance de ces éléments dans les sols qui en dérivent. Les roches ultrabasiques riches en Co^{2+} , Cr^{3+} , Ni^{2+} , par exemple, fournissent aux sols qui leur sont associés des quantités importantes de ces éléments ; tandis que les roches acides qui en renferment très peu, sont surmontés de sols pauvres en ces éléments, mais plus riches en lithium ou strontium.

Les conditions climatiques sont rarement favorables à tel élément particulier, à l'exception des conditions semi-arides ou arides qui s'accompagnent de l'accumulation de sols d'alcalins ou alcalino-

terreux (Li^+ , Ba^{2+} , Sr^{2+}) susceptibles de s'immobiliser sous forme de carbonates ou de sulfates.

. A l'intérieur des profils, on observe, très fréquemment, que les horizons humifères, du fait de la chélatation, sont plus riches que les horizons minéraux ; c'est ainsi que dans les mollisols (chernozems, kastanozems etc.) la répartition des éléments mineurs est assez régulièrement en relation avec celle de la matière organique. On observe également que les fractions inférieures à 2μ des sols sont plus riches en éléments mineurs que les autres ; ceci est attribuable à la dimension des ions et leur possibilité de prendre place dans les sites tétra- et octaédriques des minéraux argileux et dans des hydroxydes. On observe enfin que dans les profils des podzols, les horizons A_2 sont nettement plus pauvres en éléments mineurs que les horizons A_1 et B correspondants.

. Parmi les éléments étudiés, un petit nombre comme le nickel, le chrome, le cobalt peuvent présenter dans les sols des teneurs que l'on peut exprimer en pour cent. Ils intéressent alors les mineurs ; et en fait, ce sont des sols qui sont exploités en Nouvelle-Calédonie ou à Cuba pour le nickel ou le cobalt. Pour les autres éléments, il est exceptionnel que les teneurs soient aussi élevées.

. Dans le domaine de l'agronomie ou de la physiologie végétale, il est certain que la plante ne peut absorber la totalité des éléments présents. La partie stockée dans les réseaux des minéraux argileux ou des oxydes et hydroxydes ou même des sels peu solubles, passe difficilement dans les végétaux. Seules, les formes ioniques, ou chélatées, sont intéressantes. C'est pourquoi, au lieu de la totalité de l'élément, on cherche à doser les formes dites assimilables en s'adressant à des réactifs peu agressifs comme des acides dilués, des solutions salines ou des complexants comme l'E.D.T.A. La multiplicité de ces réactifs

comme d'ailleurs la variété des sols et des plantes cultivées ne rend pas très aisé l'établissement des niveaux de carence et de toxicité.

. Enfin, l'élargissement permanent des périmètres urbains accompagnés de fumées dues au chauffage et aux industries, fait que les phénomènes de pollution se développent constamment. Alors que ceux liés au soufre évoqués au chapitre 22 sont bien connus et mieux maîtrisés, ceux liés aux éléments mineurs posent davantage de problèmes, car ils demandent la mise en oeuvre de techniques de détection de plus en plus élaborées. En outre, certains éléments comme le mercure et le cadmium sont maintenant, malgré leurs très faibles teneurs, considérés comme des nuisances de première importance. Il est possible que d'autres éléments encore insuffisamment étudiés se révèlent tout aussi fâcheux.

QUATRIEME PARTIE

CONCLUSIONS GENERALES

Les trois volumes qui composent la 4ème Partie ont permis de passer en revue la dynamique des principaux *éléments* des sols et des *constituants* qui en dérivent. On insiste sur un certain nombre de propriétés qui ne sont nullement propres aux sols, mais dont la connaissance contribue à une meilleure approche des phénomènes pédologiques.

Il a paru indispensable de commencer par les *atomes* et les *ions*. Leurs dimensions et possibilités de réagir entre eux sont essentielles pour la compréhension de la nature et de la structure de certains constituants. Les propriétés de la *molécule d'eau* et des *ions H^+* , sont dans ce domaine, particulièrement importantes.

La *connaissance* des *possibilités* de *déplacement* de ces ions et constituants est fondamentale :

- La *transformation* des *ions* en *hydroxydes* en fonction du pH est déterminante pour l'aluminium, le fer ou le manganèse. Les *diagrammes concentration/pH* permettent de définir dans quelle zone de pH un élément existe sous forme ionique, donc échangeable et déplaçable.

- Les *changements* de la *réaction* du sol sont susceptibles de modifier les schémas précédents. Un accroissement de l'acidité, par exemple, modifie certains processus d'altération, détermine l'apparition ou la disparition d'un produit, provoque des toxicités. Parmi les causes de cette augmentation de l'acidité, il faut citer, outre la présence d'acides organiques ou minéraux, l'acide carbonique du sol ou de l'atmosphère. Malgré une pression partielle faible dans

l'atmosphère, le gaz carbonique exerce une action déterminante sur l'altération de nombreux minéraux.

- Le *changement* du nombre d'oxydation influence très fortement le comportement d'un certain nombre d'éléments, comme le fer, le manganèse, le soufre ou l'azote. Il contribue à faciliter, ou à contrarier, la mise en solution de produits réputés insolubles (ou difficilement solubles) comme les hydroxydes de fer par exemple. La construction des *diagrammes Eh/pH* est particulièrement utile à la compréhension du comportement de certains éléments en milieu engorgé ou submergé, en permanence ou par intermittence.

La connaissance de ces milieux submergés ou engorgés est encore très insuffisante. Ceux-ci favorisent la formation de divers produits complexes dont la nature exacte reste à déterminer.

- La *réactivité* de certains ions entre eux joue également un rôle notable. Selon les conditions de pH, de concentration, certains ions peuvent passer en solution et être éliminés, ou bien, former de nouveaux composés insolubles. Dans les conditions d'acidité des sols tropicaux, l'acide silicique ne réagit pas avec l'ion magnésium dont la transformation en hydroxyde ne se produit qu'au-dessus de pH 9,5. Le magnésium ne s'accumule pas et est évacué par les solutions du sol. Par contre, l'acide silicique réagit très facilement avec l'ion aluminium pour former des produits insolubles, mais non avec l'ion fer(III) qui reste sur place sous forme d'hydroxyde.

Certaines molécules organiques, lorsqu'elles échappent à la destruction par les microorganismes du sol, peuvent chélater des métaux (comme le fer, le manganèse ou l'aluminium) qui, de ce fait, perdent leur comportement ionique habituel et se voient offrir de nouvelles possibilités de migration, malgré des conditions du milieu défavorables.

- La *solubilité* dans l'eau ou diverses solutions, des sels, des oxydes et hydroxydes est particulièrement importante.

Celle d'un certain nombre de sels, comme les phosphates naturels ou de la plupart des hydroxydes est très réduite. Celle de produits peu solubles, comme le carbonate de calcium, augmente notablement grâce à des solutions contenant du gaz carbonique ou bien un autre sel sans ion commun (chlorure de sodium, par exemple). De nombreux sels présentent une solubilité élevée qui contribue à leur élimination facile hors des pédons. Leur accumulation dans les sols correspond alors à des conditions très précises et de l'environnement et des sols eux-mêmes.

Les *Moyens d'Etude des Eléments et des Constituants* appartiennent à trois catégories :

- *Observation*. L'oeil, associé à la loupe, en est le premier moyen simple, mais efficace. On a recours maintenant à des appareils très performants comme, par exemple, le microscope optique (micromorphologie), le microscope électronique à transmission ou à balayage, le diffractomètre de rayons X etc. Ces appareils sont couramment utilisés pour l'identification des constituants et l'étude de leur agencement.

- *Mesures*. L'analyse quantitative s'effectue grâce aux moyens qu'offrent la chimie et surtout la physique modernes. Les valeurs obtenues au cours de décennies de mesures, ont permis de préciser l'importance relative des éléments et des constituants dans les principaux sols ainsi que des matériaux qui s'y concentrent (nodules, croûtes, cuirasses). L'analyse permet également de déterminer les produits de solubilité de certains constituants peu solubles (carbonate de calcium ou hydroxydes de fer et d'aluminium, par exemple), les constantes d'équilibre de certaines réactions, de prévoir également le sens de

Une ligne de coupe

ces réactions. L'introduction de la thermodynamique dans les calculs ouvre une voie nouvelle et prometteuse ; mais divers obstacles restent encore à surmonter.

- *Synthèse*. Celles-ci portent sur les produits existant dans les sols. La reconstitution des conditions, de formation des constituants, est une voie riche d'enseignements.

Les études menées au cours des dernières années aboutissent à des *résultats significatifs*, à savoir :

- Une connaissance plus approfondie des *conditions d'altération* des minéraux de toute nature ; de l'importance du *fer comme producteur d'ions H^+* au cours de l'alternance submersion-réduction et aération-oxydation (*ferrolyse*).

- Les conditions précises et chiffrées de la *dissolution* du *carbonate* de *calcium* et de sa reprécipitation ; ceci en relation avec la quantité de gaz carbonique présent dans l'atmosphère ou dans les eaux, (importance de la loi de Henry).

- L'explication génétique des *grandes accumulations* d'*oxydes* de *silicium*, d'*hydroxydes* d'*aluminium*, d'*oxydes* et *hydroxydes* de *fer*, de *carbonate* de *calcium*, de *sulfate* de *calcium*.

- Un *inventaire* détaillé des *minéraux* les plus courants des sols, en insistant sur les acquisitions les plus récentes. Les minéraux ferrugineux ont vu leur nombre croître par l'adjonction, entre autres, de la *ferrhydrite*, qui peut parfois être confondue avec des produits amorphes. Les composés du *manganèse* présentent des caractéristiques particulières (absence de stoechiométrie, pièges à lithium ou à cobalt). Les produits *soufrés* sont très changeants dans la zone intéressée par le battement des marées. Une famille de minéraux les *jarosites* y prend une importance particulière. Enfin, le rôle des éléments mineurs a été évoqué dans le domaine de la formation des constituants du sol et celui du développement des plantes.

Mais le sol demeure toujours un milieu d'une très grande *complexité* par la nature de ses constituants, leur nombre et les éléments accessoires qui les accompagnent.

L'étude de ce milieu soulève bien des problèmes que seules des études systématiques empruntant toutes les voies anciennes et nouvelles pourront peu à peu résoudre.

INDEX DU VOLUME 3 DE LA QUATRIEME PARTIE

A			
Accumulation diffuse	20-61	Basaluminite	22-14,15
Accumulation discontinue	20-65	Beidelite ferrifère	20-26
Accumulation continue		Birnessite	21-8
indurée	20-67	Blende	24-31,35
Acidification (des sols)	22-26	Bleu de Thénard	24-27
Akaganéite	20-18,62	Bore	24-7
Alabandite	Tab. 21-B	Bore (dans divers milieux)	24-8,9
Algues bleu-vert	23-6	Borates	24-8
Alun	22-15	Borax	24-8,9
Alunite	22-15	Borique (acide)	24-7,8
Amblygonite	24-6,19	Bornite	24-29
Amine	23-8	Boue à palétuviers	22-32
Aminisation	23-8	Bouillie bordelaise	22-8,24-30
Ammoniaque	23-8	Braunite	Tab. 21-B
Ammoniaque (Perte d')	23-9	Brochantite	24-29
Amorphes (Produits)	20-5,30	Bursérite	21-10
Anglésite	24-33		
Apatite	24-6	C	
Arsenic	24-10	Cacodylique (acide)	24-12
Arsenic (dans divers milieux)	24-10	Cadmium	24-35
Arsenic (dérivés d')	24-10	Cadmium (dans divers milieux)	24-35,36
Asbolane	24-27	Calamine	24-31
Atacamite	24-29	Carnotite	24-14
Azide	22-14	Carphosidérite	22-16
Azote	23-2	Cat clay	22-30
Azote (Fixation de l'azote atmosphérique)	23-6	Celestine	24-20
Azote minéral	23-3,4	Cérusite	24-33
Azote organique	23-4	Chalcopyrite	24-29
Azurite	24-29	Chalcopyrite nickelifère	24-25
		Chalcosine	24-29
B		Chrome	24-21
Barytine	24-20	Chrome (dans divers milieux)	24-23
Baryum	24-20	Chrome (sels de)	24-22
Baryum (dans différents milieux)	24-20	Chromite	24-23
		Chromyle (chlorure de)	24-23
		Chronoséquence	22-33
			Fig.22-7

Fluor	24-5		I
Fluor dans divers milieux	24-6,7		
Fluorine	24-6		
Fluorure de bore	24-8	Induron	20-68
Fluosilicique (acide)	24-5	Iron-pipe	22-33
Francevillien	21-6		
Francolite	24-6		
			J
			G
		Jarosites	20-25 22-15,16
Galène	24-33,35		
Garniérinite	24-25		
Glébule	20-65		
Gley	20-86, 21-23		K
Goethite	20-11 et suiv.		
Goethite alumineuse	20-13, Tab. 20-E		
Greenockite	24-35		
Green rust	20-10	Katteklei	22-30
Greigite	Tab. 22-C, 22-11,12		
Ground-water laterite	20-68		
Gyttja	22-30		
			L
			H
		Lapparentite	22-15
		Latérite	20-67
		Latéritique	20-67
Halloysite ferrifère	20-26	Lépidocrocite	20-16 et suiv.
Haüyne	Tab. 22-C		20-63
Hématite	20-19	Lépidolite	24-6,19
Hématite alumineuse	20-20	Limonite	20-19
Hémi-gley	20-86	Liqueur de Fehling	24-29
Hollandite	21-10	Lithiophorite	21-9, 24-19
Hydromagnétite	20-11	Lithium	24-18
Hydromorphe (sol)	20-83	Lithium dans divers milieux	24-18,19
Hydroquinone	21-12	Lithium (sels de)	24-18
		Lithorelique	
		Lisier	23-10

M		Molybdates	24-15
		Molybdénite	24-15
Mackinawite	20-25 22-11,12		
Maghémite	20-21	N	
Magnétite	20-24		
Malachite	24-29		
Manganèse	21-1		
Manganèse (sels de)	21-2	Natrojarosite	22-16
Manganèse (ions)	21-2,4	Niari (vallée du)	21-25
Manganèse (dosage du)	21-7	Nickel	24-25
Manganèse (extraction du)	21-12,13	Nickel dans divers milieux	24-25,26
Manganèse dans les roches	21-5	Nickel (sels de)	24-25
Manganèse dans sols	21-7,Tab.21-C	Nickeline	24-11
Manganèse et cobalt	21-14,24-27	Nitrates	23-3
Manganèse et fer	21-19 à 21	Nitrites	23-9
Manganèse et nutrition végétale	21-24	Nodule	20-65
Manganèse et pédogenèse	21-22	Nontronite	20-26
Manganèse et potentiel redox	Tab.21-F	Noséane	Tab.22-C
Manganite	21-11,Tab.21-B	Nsutite	21-5
Manganosite	Tab.21-B		
Marcassite	20-25, 22-4,11,30	O	
Marsh (appareil de)	24-10		
Mangrove	22-31		
Maturation	22-32	Orpiment	24-11
Mélanterite	22-15	Oxalate acide d'ammonium	20-6
Mélicosine	24-29	Oxydisols	20-63
Mercaptan	22-20		
Méthionine	22-19		
Mercure	24-34		
Mercure dans divers milieux	24-35	P	
Mercure (sels de)	24-34		
Millerite	24-25		
Minéraux argileux ferrifères	20-25	Panabase	24-29
Mispickel	24-11	Pandermite	24-9
Molybdène	24-14,15	Patronite	24-14
Molybdène dans divers milieux	24-15,16	Pentlandite	24-25
Mud clay	22-32	Permanganate	21-2

Tennantine	24-29		Y
Tétraphénylborate de sodium	21-12		
Thermodynamique (rappels de)	20-36	Yellow bog	22-16
Thiobacilles	22-17	Yellow mottles	22-16
Tiron	20-6		
Topaze	24-6		
Todorokite	21-10		

Z

U

		Zinc	24-31
		Zinc dans divers milieux	24-31,32
Ulexite	24-9	Zinc (sels de)	24-31
Uréase	23-10	Zinnwaldite	24-6,19
Urée	23-10		

V

Vanadium	24-13
Vanadium dans divers matériaux	24-14
Vanadium (sels de)	24-13
Vanadinite	24-14
Vert de Rinmann	24-31
Vert de Scheele	24-10,29
Vert de Schweinfurth	24-10,29

W

Wad	21-5
Witherite	24-20
Wulfénite	24-15

QUATRIEME PARTIE

VOLUME 3

BIBLIOGRAPHIE

- ADAMS (F.), 1965 - Manganese, copper and zinc. in Black and al :
"Methods of soil analysis", Madison, Wis. 2, pp. 1013-1018.
- ADAMS (F.), HAJEK (B.F.), 1978 - Effects of solution sulfate, hydroxide and potassium concentrations on the crystallisation of alunite, basaluminite and gibbsite from dilute aluminium solutions. Soil Sci. 126, 3, pp. 169-173.
- ADAMS (F.), RAWAJFIH (Z.), 1977 - Basaluminite and alunite : a possible cause of sulfate retention by acid soils. Soil Sci. Soc. Am. J. 41, pp. 686-692.
- ADAMS (S.M.), HONEYSETT (J.L.), TILLER (K.G.), NORRISH (K.), 1969 - Factors controlling the increase of cobalt in plants following the addition of a cobalt fertilizer. Austr. J. Soil Res. 7, pp. 29-42.
- ALEXANDER (L.T.), CADY (J.G.), 1962 - Genesis and hardening of laterite in soils. USDA, Techn. Bull. 1282, 90 p.
- ALLAWAY (W.H.), 1968 - Trace element cycling. Adv. in Agron. 20, pp. 235-279.
- AOMINE (S.), 1961 - A review of research on redox potentials of paddy soils of Japon. Soil Sci. 94, pp. 6-13.
- ARDEN (T.V.), 1950 - The solubility products of ferrous and ferrosic hydroxides. J. Chem. Soc. pp. 882-885.
- ASGHAR (M.), KANEHIRO (Y.), 1981 - The fate of applied iron and manganese in an oxisol and an ultisol from Hawaii. Soil Sci. 131, 1, pp. 53-55.
- AUBERT (G.), 1963 - Soils with ferruginous or ferrallitic crusts of tropical regions. Soil Sci. 95, 4, pp. 235-242.
- AUBERT (H.), PINTA (M.), 1971 - Les éléments traces dans les sols. Trav. Doc. ORSTOM, 104 p. 98 Tabl.
- AURIOL (R.F.), LAM VAN VANG, 1934 - Etudes sur les terres et les eaux alunées. Bull. Econ. Indochine.

- BABA (I.), 1958 - Methods of diagnosing "Akiochi" iron and hydrogen sulfide toxicity in the wet zone rice fields of Ceylan. Trop. Agricult. pp. 231-236.
- BABARIA (C.J.), PATEL (C.L.), 1980 - Effect of application of iron, farmyard manure and sulfur on the availability of iron in medium black calcareous soil at different moisture regimes. J. Ind. Soc. Soil Sci. 28, 3, pp. 302-306.
- BAKER (D.E.), CHESNIN (L.), 1975 - Chemical monitoring of soils. Adv. in Agron. 27, pp. 305-374.
- BARIL (R.), BITTON (G.), 1967 - Anomalous values of free iron in some Quebec soils containing magnetite. Can. J. Soil Sci., 47, p. 261.
- BARBIER (G.), 1938 - Conditions et modalités de fixation de l'hydrate de fer colloïdal par l'argile du sol. Ann. Agron. pp. 8-34.
- BARBANJI (A.G.), STOOPS (G.), 1974 - Fabric and mineralogy of gypsum accumulations in some soils of Iraq. Proc. 10th Internat. Cong. Soil Sci. (Moscow) VII, pp. 271-277.
- BEATER (B.E.), 1940 - Concretions in Natal coastal soils. Soil Sci. 50, pp. 313-329.
- BEGON (J-C.), JAMAGNE (M.), 1972 - Sur la genèse des sols limoneux hydromorphes en France. Symp. I.S.S.S. Sols Hydromorphes - Pseudogley and Gley. Stuttgart, pp. 307-318.
- BEMMELEN (J.M. Van), 1886 - Bydrage tot de kennis van den alluvialen boden. Nederl. Verh. Acad. Wetensch. Amsterdam. pp. 25-33.
- BENESLAVSKY (S.J.), 1957 - Neue aluminiumhaltige Minerale in Bauxiten. Dokl. Akad. Nauk URSS 133, pp. 1130-1132.
- BERNAL (J.D.), DASGUPTA (D.R.), Mac KAY (A.L.), 1959 - The oxides and hydroxydes of iron and their structural relationships. Clay Min. Bull. 4, 21, pp. 15-30.
- BERNER (R.), 1964 - Stability fields of iron minerals in anaerobic marine sediments. Journ. Geol. 72, pp. 826-834.
- BERNER (R.), 1967 - Thermodynamic stability of sedimentary iron sulfides. Am. J. Sci. 265, pp. 773-785.
- BERNER (R.), 1969 - Goethite stability and the origin of red beds. Geochim. Cosmoch. Acta, 33, pp. 267-273.

- BESNUS (Y.), FUSIL (G.), JANOT (C.), PINTA (M.), SIEFFERMANN (G.), 1975 - Characteristics of some weathering products of chromitic ultrabasic rocks in Bahia state, Brazil : nontronites, chlorites and chromiferous talc. C.R. Internat. Clay Conf. (Mexico), pp.27-34.
- BETREMIEUX (R.), 1951 - Etude expérimentale de l'évolution du fer et du manganèse dans le sol. Ann. Agron. (Paris), sér. A, 3, pp. 193-295.
- BIERMANS (V.), BAERT (L.), 1977 - Selective extraction of the amorphous Al, Fe and Si oxides using an alkaline tiron solution. Clay Min. 12, pp. 127-135.
- BIRCH (H.F.), 1958 - The effect of soil drying on humus decomposition and nitrogen availability. Plant Soil, 10, pp. 9-13.
- BLAIR (G.J.), MAMARIL (C.P.), PANGERANG UMAR, MOMUAT (E.O.), MOMUAT (C.), 1979 - Sulfur nutrition of rice. I. A survey of south Sulawesi, Indonesia. Agron. J. 71, 3, pp. 473-476.
- BIRNBAUM (H.), COHEN (H.), SIDHU (S.S.), 1947 - X-ray diffraction studies of color variation of iron oxide pigments. J. Appl. Phys. 18, pp. 27-29.
- BLOOMFIELD (C.), 1950 - Some observations on gleying. J. Soil Sci. 1,2, pp. 205-211.
- BLOOMFIELD (C.), 1956 - The solution reduction of ferric oxide by aqueous leaf extracts. Trans. 4th Internat. Soil Cong. (Amsterdam) 2, pp. 427-432.
- BLOOMFIELD (C.), 1957 - The possible significance of polyphenols in soil formation. J. Sci. Food Agric. 8, pp. 389-392.
- BLOOMFIELD (C.), COULTER (J.K.), 1973 - Genesis and management of acid sulfate soils. Adv. Agron. 25, pp. 265-326.
- BLOT (A.), LEPRUN (J.C.), PION (J.C.), 1976 - Originalité de l'altération et du cuirassement des dykes basiques dans le massif de granite de Saraya (Sénégal oriental). Bull. Soc. Géol. France (7), XVIII, 1, pp. 45-49.

- BLOT (A.), LEPRUN (J.C.), PION (J.C.), 1976 - Action de l'altération météorique sur le complexe ultrabasique de Konssane (Sénégal oriental). Les diverses accumulations et migrations de matière. Bull. Soc. Géol. France (7), XVIII, 1, pp. 51-54.
- BLUME (H.P.), SCHWERTMANN (U.), 1969 - Genetic evaluation of profile distribution of aluminium iron and manganese oxides. Proc. Soil Sci. Soc. Am. 33, 3, pp. 438-444.
- BOCQUIER (G.), 1964 - Présence et caractères de solonetz solodisés tropicaux dans le bassin tchadien. Cong. Intern. Sci. Sol (Bucarest) V, pp. 687-893.
- BOCQUIER (G.), 1968 - Biogéocénoses et morphogénèse actuelle de certains pédiments du bassin tchadien. Cong. Intern. Sci. Sol (Adélaïde) IV, pp. 605-614.
- BOCQUIER (G.), 1976 - Synthèses et perspectives : migrations et accumulations de l'aluminium et du fer. Bull. Soc. Géol. France (7), t. XVIII, 1, pp. 69-74.
- BOISCHOT (P.), 1966 - Bilan du soufre dans l'agriculture française. Bull. AFES, 6-7, pp. 184-190.
- BONSANG (B.), 1982 - Le soufre dans l'atmosphère. La Recherche 137, 13, pp. 1132-1142.
- BOULET (R.), 1974 - Toposéquences de sols tropicaux en Haute-Volta : équilibres dynamiques et bioclimats. Thèse Sci. Strasbourg, 330 p.
- BOSCH (D.), CAMACHO (E.), SEGALEN (P.), 1982 - Etude de quelques sols de Cuba et en particulier des sols ferrallitiques. II. Les sols ferrallitiques typiques rouges dans les plaines des parties centrale et occidentale de Cuba. Cah. ORSTOM, sér. Pédol., XIX, 3, pp. 205-219.
- BOULVERT (Y.), 1971 - Un type de modelé cuirassé : la série métamorphique de Kouki en R.C.A. Sols et géomorphologie. Cah. ORSTOM Sér. Pédol., IX, 4, pp. 399-460.
- BOULANGE (B.), 1973 - Influence de la géomorphologie sur la genèse des bauxites latéritiques. ICSOBA, II^o Cong. Internat. (Nice), pp. 215-221.
- BOURGEAT (F.), 1964 - Etude de la basse plaine de la Manambato. Centre ORSTOM Tananarive, 60 p., 1 carte 1/20.000.
- BOUVIER (H.), CHANEY (R.L.), 1974 - Land treatment of waste water. Adv. in Agron. 26, pp. 133-176.

- BRADY (N.T.), 1974 - The nature and properties of soils. Mc Millan, New York, 639 p.
- BRAMER (H.), 1971 - Coatings in seasonally flooded soils. Geoderma 6, pp. 5-16.
- BREEMEN (N. van), 1973a - Dissolved aluminium in acid sulfate soils and acid mine waters. Soil Sci. Soc. Am. Proc. 37, pp. 694-697.
- BREEMEN (N. van), 1973b - Soil forming processes in acid sulfate soils. In "Acid sulfate soil Proc." Proc. Intern. Symp. Wageningen, 1972. Ed. H. Dost. Wageningen : International Institute for Land. Reclamation and improvement, 1973, pp. 66-130 (Publication 18, Vol. 1).
- BREEMEN (N. van), HARMSEN (K.), 1975 - Translocation of iron in acid sulfate soils. I. Soil morphology and the chemistry and mineralogy of iron in a chronosequence of acid sulfate soils. Soil Sci. Soc. Am. J. 1975, 39, pp. 1140-1148. II. Production and diffusion of dissolved ferrous iron. Ibid. pp. 1148-1153.
- BREWER (R.), 1964 - Fabric and mineral analysis of soils. J. Wiley and sons. New York, 470 p.
- BRICKER (O.P.), 1965 - Some stability relations in the system MnO_2-H_2O at $25^\circ C$ and one atmosphere total pressure. Am. Min. 50, pp. 1296-1354.
- BRINKMAN (R.), 1970 - Ferrolysis, a hydromorphic soils forming process. Geoderma 3, 3, pp. 199-206.
- BROWN (G.), 1953 - The occurrence of lepidocrocite in some British Isles. J. Soil Sci. 4, pp. 220-228.
- BRUCKERT (S.), DOMMARGUES (Y.), 1968 - Importance relative de l'immobilisation physico-chimique et de l'immobilisation biologique du fer dans les sols. Sci. du sol, pp. 19-27.
- BRUGIERE (J.M.), 1952 - Etude pédologique de la vallée du Niari. Publ. ORSTOM, 2 vol.
- BURNS (V.M.), BURNS (R.G.), ZWICKER (W.), 1975 - Classification of natural dioxide minerals. Chap. 15 in Proc. Intern. Symposium on manganese dioxide Cleveland 1975. Electroch. Soc. Publ.

- BYSTRÖM (A.), BYSTRÖM (A.M.), 1951 - The position of the barium atoms in hollandite. *Acta Cryst.* 4, pp. 469-470.
- CAILLERE (S.), 1965 - Composition minéralogique de différents types de minerais de nickel de la Nouvelle-Calédonie. *Mem. Mus. Hist. Nat. Nelle Sér. C*, XII, 3, pp. 105-124.
- CARLSON (L.), SCHWERTMANN (U.), 1980 - Natural occurrence of feroxyhite (δ FeOOH). *Clays and clay minerals*, 28, 4, pp. 272-280.
- CHAO (T.T.), HARWARD (M.E.), FANG (S.C.), 1962 - Adsorption and desorption phenomena of sulfate ions in soils. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 26, pp. 234-237.
- CHATELIN (Y.), 1972 - Les sols ferrallitiques. t.1. Historique, développement des connaissances et formation des concepts. *Init. Doc. Techn. ORSTOM*, 96 p.
- CHATELIN (Y.), 1974 - Les sols ferrallitiques. t.3. L'altération. *Init. Doc. Tech. ORSTOM*, 144 p.
- CHATELIN (Y.), MARTIN (D.), 1972 - Recherche d'une terminologie typologique applicable aux sols ferrallitiques. *Cah. ORSTOM, Sér. Pédol.* 10, 1, pp. 25-43.
- CHAUVEL (A.), 1977 - Recherches sur la transformation des sols ferrallitiques dans la zone tropicale à saisons contrastées. *Thèse Univ. Strasbourg. Trav. Doc. ORSTOM* 62, 532 p.
- CHENERY (E.M.), 1954 - Acid sulfate soils in central Africa. *Trans. 5th Int. Soil Cong.* 4, pp. 195-198.
- CHESWORTH (W.), DEJOU (J.), 1980 - Are considerations of mineral equilibrium relevant to pedology? Evidence from a weathered granite in central France. *Soil Sci.*, 80, pp. 290-292.
- CHUKHROV (F.V.), ZVYAGIN (B.B.), ERMILOVA (L.P.), GORSHKOV (A.I.), 1972 - New data of iron oxides in the weathering zone. *Proc. Internat. Clay Conf. (Madrid)*, pp. 333-341.
- CLARK (J.S.), GOBIN (C.A.), SPROUT (P.N.), 1961 - Yellow mottles in some poorly drained soils of the lower Fraser Valley, British Columbia. *Can. J. Soil Sci.* 4, pp. 195-198.

- CORNELL (R.M.), SCHWERTMANN (U.), 1979 - Influence of organic anions on the crystallization of ferrihydrite. *Clays and Clay minerals*. 27, 6, pp. 402-410.
- CORRENS (C.W.), ENGELHARDT (W.), 1941 - Röntgenographische Untersuchungen über den Mineralbestand sedimentärer Eisenerze. *Akad. Wiss. Göttingen, Math. Phys. K.*, 213, pp. 131-137.
- COULTER (J.K.), 1952 - Gelam soils : a study of their sulfur content. *Malayan Agric. J.* 35, pp. 22-35.
- DABIN (B.), 1971 - Premiers résultats d'une enquête sur les teneurs en soufre des sols d'Afrique tropicale. *Symp. Internat. Soufre en Agriculture. Versailles, 3-4 Déc. 1970, Ann. Agron.*, pp. 113-136.
- DIXON (J.B.), WEED (S.B.) et al. Edit., 1977 - Minerals in soil environments. *Soil Sci. Am. Madison, Wisc.*, 948 p.
- D'HOORE (J.), 1954a - Etude statistique des teneurs en Fe_2O_3 libre sur limon et argile. 2nd Interafrican Soil Conf. (Leopoldville), pp. 261-274.
- D'HOORE (J.), 1954b - L'accumulation des sesquioxydes libres dans les sols tropicaux. Bruxelles, Publ. INEAC, (sér. Sci. 62), 132 p.
- DOMMARGUES (Y.), JACQ (V.), BECK (G.), 1969 - Influence de l'engorgement sur la sulfato-réduction rhizosphérique dans un sol salin. *C.R. Acad. Sci. (Paris)*, 268, pp. 605-608.
- DOMMARGUES (Y.), COMBREMONT (R.), BECK (G.), OLLAT (C.), 1969 - Note préliminaire concernant la sulfato-réduction rhizosphérique dans un sol salin tunisien. *Rev. Ecol. Biol. Sol. VI*, 2, pp. 115-129.
- DOYNE (H.C.), 1937 - A note on the acidity of mangrove swamp soils. *Trop. Agric. (Trinidad)* 14, pp. 286-287.
- DROSDOFF (M.), NIKIFOROFF (C.C.), 1940 - Iron, manganese concretions in Dayton soils. *Soil Sci.* 49, pp. 333-345.
- DUCHAUFOUR (Ph.), SOUCHIER (B.), Ed., 1977 - *Pédologie*, 2 vol. 477 et 459 p. Masson, Paris.

- EDELMAN (C.H.), STAVEREN (J.M. Van), 1958 - Marsh soils in the United States and the Netherlands. *J. Water Soil Conserv.* 13, 1, pp. 5-17.
- ERIKSSON (E.), 1952 - The physico-chemical behavior of nutrients in soils. *J. Soil Sci.*, pp. 238-250.
- ESWARAN (H.), SYS (C.), 1970 - An evolution of free iron in tropical basaltic soils. *Pedologie (Gand)*, pp. 62-85.
- ESWARAN (H.), RAGU MORAN (N.G.), 1973 - The microfabric of petroplinthite. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 37, pp. 79-82.
- ESWARAN (H.), ILAIWI (M.), OSMAN (A.), 1981 - Mineralogy and micro-morphology of aridisols. *Proc. 3rd Intern. Classif. Workshop*, pp. 153-173.
- FASSBENDER (H.W.), ROLDAN (J.A.), 1973 - Formas y equilibrios del manganeso en suelos de America central. *Turrialba* 23, 1, pp. 30-36.
- FAUCK (R.), LAMOUREUX (M.), PERRAUD (A.), QUANTIN (P.), ROEDERER (P.), VIEILLEFON (J.), SEGALIN (P.), 1979 - Projet de classification des sols. *Publ. ORSTOM*, 301 p.
- FEDOROFF (N.), 1979 - L'organisation du sol à l'échelle microscopique. in "Pédologie" t.2. Constituants et propriétés du sol. Bonneau et Souchier Ed. Masson, Paris, pp. 251-265.
- FEITKNECHT (W.), MICHAELIS (W.), 1962 - Über die Hydrolyse von Eisen III, -perchlorat Lösungen. *Helv. Chim. Acta*, 45, pp. 215-224.
- FERRIER (A.), 1966 - Influence de l'état de division de la goethite et de l'oxyde ferrique sur leurs chaleurs de réaction. *Rev. Chim. Minér.* 3, pp. 587-615.
- FEY (M.V.), DIXON (J.B.), 1981 - Synthesis of poorly crystalline hydrated aluminous goethites. *Clays and clay minerals*, 29, 2, pp. 91-100.
- FINCK (A.), 1982 - Fertilizers and fertilization. Introduction and Practical guide to crop fertilization. Verlag Chemie. Weinheim, Deerfield Beach, Fla, Basel 438 p.
- FLEISCHER (M.), FAUST (G.T.), 1963 - Studies on manganese oxyde minerals. VIII Lithiophorite. *Schweiz. Mineral. und Petrog. Mitteil.* 43, pp. 198-216.

- FLEMING (J.F.), ALEXANDER (L.T.), 1961 - Sulfur acidity in South Carolina tidal marsh soils. Soil Sci. Soc. Am. Proc., pp. 94-95.
- FLORES (R.A.), BORNEMISZA (E.), ALVARADO (A.), 1979 - Influencia de propiedades de suelos del Pacifico sur de Costa Rica sobre su contenido de cationes menores. I. Manganese intercambiable y soluble en reductor. Turrialba. 29, 2, pp. 97-110.
- FOLLETT (E.A.C.), 1965 - The retention of amorphous colloidal "ferric hydroxide" by kaolinites. J. Soil Sci., 16, pp. 334-341.
- FORDHAM (A.W.), 1970 - Sorption and precipitation of iron on kaolinite. III. The solubility of iron III hydroxides precipitated in the presence of kaolinite. Austr. J. Soil Sci., 8, pp. 107-122.
- FOURNIER (F.), 1972 - Les aspects de la conservation des sols dans les régions climatiques et pédologiques différentes de l'Europe. Conseil de l'Europe, 206 p.
- FOX (R.L.), HASAN (S.M.), JONES (R.C.), 1971 - Phosphate and sulfate sorption by latosols. Proc. Internat. Sympos. Soil Fert. Eval. (New Delhi), 1, pp. 857-864.
- FRANQUIN (P.), 1958 - L'estimation du manganèse du sol en rapport avec le phénomène de toxicité. Coton, Fibres Trop. III, 3, pp. 1-16.
- FRENEY (J.R.), STEVENSON (F.J.), 1966 - Organic sulfur transformations in soils. Soil Sci. 101, 4, pp. 307-316.
- FRIPIAT (J.J.), GASTUCHE (M.C.), 1952 - Etude physico-chimique des surfaces des argiles. Les combinaisons de la kaolinite avec les oxydes de fer trivalent. Bruxelles, (Publ. INEAC Sér. Scient. 54), 60 p.
- FRONDEL (C.), MARVIN (U.B.), ITO (J.), 1960 - New data on birnessite and hollandite. Am. Miner. 45, pp. 871-875.
- GARRELS (R.M.), CHRIST (C.L.), 1967 - Equilibres des minéraux et de leurs solutions aqueuses. Gauthier-Villars, Paris, 335 p.

- GASTUCHE (M.C.), 1953 - Les combinaisons de la kaolinite avec les oxydes de fer trivalent. *Pédologie*, 3, pp. 20-29.
- GASTUCHE (M.C.), BRUGGENWERT (T.), MORTLAND (M.L.), 1964 - Crystallization of mixed iron and aluminium gels. *Soil Sci.*, 98, 6, pp. 281-289.
- GAYER (K.H.), WOONTNER (L.), 1956 - The solubility of ferrous hydroxide and ferric hydroxyde in acid and basic media at 25°C. *J. Phys. Chem.* 50, pp. 1569-1572.
- GERASIMOV (I.P.), 1959 - Gleyey pseudo-podzols of central Europe and the formation of binary surface deposits. *Soil and Fert.* XXIII, 1, pp. 1-7.
- GHANEM (H.), 1978 - L'horizon diagnostique pétroferrique. *Al Awainia*, 56, pp. 71-95.
- GIOVANOLI (R.), STRAEHLI (E.), FEITKNECHT (W.), 1970 - Über oxyhydroxyde des vierwertigen Mangans mit Schichtengitter. 1. *Helv. Chim. Acta.* 53, pp. 209-220 ; 53, pp. 453-464 ; 54, pp. 1112-1124.
- GORA BEYE, 1972 - Acidification of mangrove soils after empoldering in lower Casamance. Effects of the type reclamation system used. *Acid sulfate soils. Waeningen. vol. II*, pp. 359-372.
- GOUDIE (A.), 1973 - Duricrusts in Tropical and Subtropical landscapes. Clarendon Press. Oxford, 174 p.
- GOUT (R.), FERRIER (M.), 1972 - Effets remarquables du broyage sur les goethites. *C.R. Acad. Sci. (Paris)*, 275, pp. 723-726.
- GRANDIN (G.), 1976 - Aplanissements cuirassés et enrichissements des gisements de manganèse de quelques régions de l'Afrique de l'ouest. *Mém. ORSTOM*, 82, 275 p.
- GROSMAN (R.), 1966 - Le chrome dans le sol et la plante. *Bull. AFES*, 3, pp. 115-124.

- GUICHARD (E.), TERCINIER (G.), 1979 - Les oxydisols alumino-manganésifères du plateau d'Okouma au Gabon. Contribution à l'étude cristallographique et géochimique des phénomènes de ferrallisation. Cah. ORSTOM sér. Pédol. XVII, 1, pp. 9-35.
- GUILLET (B.), ROUILLER (J.), SOUCHIER (B.), 1976 - Accumulations de fer (lépidocrocite) superposés à des encroûtements ferro-manganiques dans les sols hydromorphes vosgiens. Bull. Soc. Geol. Fr. (7), t. XVIII, pp. 55-58.
- HALDANE (A.D.), 1956 - Détermination of free iron oxides in soils. Soil Sci. 82, pp. 483-489.
- HARDER (H.), 1978 - Synthesis of iron layer silicate minerals under natural conditions. Clay and clay minerals. 26, 1, pp. 65-72.
- HASAN (S.M.), FOX (R.L.), BOYD (C.C.), 1970 - Solubility and availability of sorbed sulfate in Hawaiian soils. Soil Sci. Soc. Am. Proc. 34, pp. 897-901.
- HEGGESTAD (H.E.), HECK (W.W.), 1971 - Plant response to air pollutants. Adv. in Agron. 23, pp. 111-145.
- HEINTZE (S.G.), 1957 - Studies on soil manganese. J. Soil Sci. 8, 2, pp. 287-300.
- HEINTZE (S.G.), MANN (P.J.G.), 1951 - A study of various fractions of the manganese of neutral and alkaline organic soils. J. Soil Sci. 2, 2, pp. 234-242.
- HEM (J.D.), CROPPER (W.H.), 1959 - Survey of ferrous-ferric chemical equilibria and redox potentials. Water supply paper. U.S. Geol. Surv. 1459A, pp. 1-31.
- HERBILLON (A.), 1978 - Concerning the mineralogy classes in the classification of L.A.C. Soils. Proc. Intern. Soil Classif. Workshop. Malaysia-Thailand.
- HERRERA (R.), PEECH (M.), 1970 - Reaction of montmorillonite with iron III. Soil Sci. Soc. Am. Proc. 34, pp. 897-901.
- HSU (P.H.), BATES (T.F.), 1964 - Formation of X-ray amorphous and crystalline aluminium hydroxydes. Miner. Mag. 33, pp. 749-768.
- IVARSON (K.C.), 1973 - Microbiological formation of basic ferric sulfates. Can. J. Soil Sci. 53, pp. 315-323.

- IWASA (Y.), 1965 - Mineralogical studies of iron minerals in soils.
Bull. Nat. Inst. Agric. Sci. (Japan) B, 15, pp. 187-244.
- JACKSON (M.L.), LEE (S.Y.), BROWN (J.B.), SACHS (I.B.), SYERS (J.K.), 1973 -
Scanning electron microscopy of hydrous metal oxyde crusts
intercalated in naturally weathered micaceous vermiculite.
Soil Sci. Soc. Am. Proc. 37, pp. 127-131.
- JAMES (H.L.), 1966 - Chemistry of the iron rich sedimentary rocks.
Geol. Surv. Prof. paper 440 W. USDI, p. 61.
- JANOT (C.), GIBERT (H.), de GRAMONT (X.), BIAIS (R.), 1971 - Etude des
substitutions Al-Fe dans les roches latéritiques. Bull. Soc.
Fr. Minér. Cristal. 94, pp. 367-380.
- JANOT (C.), GIBERT (H.), 1970 - Les constituants du fer dans certaines
bauxites naturelles étudiées par effet Mössbauer. Bull. Soc.
Fr. Minér. Cristal. 93, pp. 213-233.
- JONES (L.H.P.), MILNE (A.), 1956 - Birnessite, a new mineral from Aber-
deenshire, Scotland. Min. Mag. 31, pp. 283-288.
- JONES (L.H.P.), JARVIS (S.C.), 1981 - The fate of heavy metals. in "The
chemistry of soil processes", Greenland and Hayes, Edit.
J. Wiley and sons, pp. 593-620.
- JUO (A.S.R.), MOORMANN (F.R.), MADUAKOR (H.O.), 1974 - Forms and pedo-
genetic distribution of extractable iron and aluminium in
selected soils of Nigeria. Geoderma 11, pp. 167-179.
- KALOGA (B.), THOMANN (C.), 1971 - La physico-chimie du complexe absor-
bant dans les sols bruns eutrophes. Ses relations avec leur
différenciation morphologique et leur classification. Cah.
ORSTOM sér. Pédol. IX, 4, pp. 461-508.
- KANNO (I.), 1962 - A new classification system of rice fields in Japan.
Trans. Joint meeting Com. IV and V New Zealand, pp. 617-624.
- KANNO (I.), HONYO (Y.), ARIMURA (S.), TOKUDOME (S.), 1964 - Genesis
and characteristics of rice soils developed on polder lands
of Shiroshi area, Kyushu. Soil Sci. Plant Nutr. 10, pp. 1-20.

- KAWAGUCHI (K.), MATSUO (Y.), 1957 - Reinvestigation on distribution of active and inactive oxides along soil profiles in time series of dry rice fields in polder lands of Kojima basin. *Soil Plant Food*, 3, pp. 29-34.
- KOENIGS (F.F.T.), 1950 - A "Sawah" profile near Bogor (Java). *Trans. IV^o Internat. Cong. Soil Sci.* 1, pp. 297-300.
- KOJIMA (M.), 1963 - Effects of concentrated NaOH treatment on the structure of synthetic iron minerals. *J. Sci. Soil Manure (Japan)*, 34, pp. 331-334.
- KOJIMA (M.), 1964 - On the free iron minerals contained in the Kanto loam. *J. Sci. Soil Manure (Japan)*, 35, 5, pp. 174-180.
- KRAUSKOPF (K.), 1957 - Separation of manganese from iron in sedimentary processes. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 12, pp. 61-84.
- KRAUSKOPF (K.), 1965 - Introduction to geochemistry. Mc Graw Hill N.Y., 721 p.
- KUBIENA (W.), 1938 - Micropedology. Collegiate Press. Ames, Iowa.
- KÜHNEL (R.A.), ROORDA (H.J.), STEENSMA (J.J.), 1975 - The crystallinity of minerals. A new variable in pedogenetic processes. A study of goethite and associated silicates in laterites. *Clays and clay minerals* 23, pp. 349-354.
- KUMURA (T.), TAKAI (T.), ISHIKAWA (K.), 1963 - Microbial reduction mechanism of ferrous iron in paddy soils. *Soil Sci. Pl. Nut.* 9, pp. 171-175.
- LACROIX (A.), 1913 - Les latérites de Guinée et les produits d'altération qui leur sont associés. *Nelles arch. Mus. Hist. Nat.* 5, pp. 255-358.
- LAMOUREUX (M.), 1968 - Les sols bruns méditerranéens et les sols rouges partiellement brunifiés du Liban. *Cah. ORSTOM sér. Pédol.* VI, 1, pp. 63-93.
- LAMOUREUX (M.), 1972 - Etude des sols formés sur roches carbonatées. Pédogenèse fersiallitique au Liban. *Mém. ORSTOM* 56, 266 p.

- LAMOUREUX (M.), SEGALEN (P.), 1969 - Etude comparée des produits ferrugineux dans les sols rouges et bruns méditerranéens du Liban. Science du Sol 1, pp. 63-75.
- LAMOUREUX (M.), QUANTIN (P.), 1973 - Utilisation des courbes de vitesse de dissolution dans la méthode cinétique de Ségalen. Cah. ORSTOM sér. Pédol. XI, 1, pp. 3-14.
- LAMOUREUX (M.), LOYER (J.Y.), BOULEAU (A.), JANOT (C.), 1977 - Formes du fer des sols rouges et bruns fersiallitiques. Application de la spectrométrie Mössbauer. Cah. ORSTOM sér. Pédol. XV, 2, pp. 199-210.
- LANDA (E.R.), GAST (R.G.), 1973 - The evaluation of crystallinity in hydrated ferric oxides. Clays and clay minerals. 21, pp. 121-130.
- LANGMUIR (D.), WHITTEMORE (D.D.), 1971 - Variations in the stability of precipitated ferric oxyhydroxides, pp. 209-234. In R.F. Gould Edit. "Non equilibrium systems in natural water chemistry" Adv. Chem. sér. N° 106.
- LATHAM (M.), 1975 - Les sols d'un massif de roches ultrabasiques de la côte ouest de la Nouvelle-Calédonie : Le Boulinda. 2ème partie. Les sols à accumulation ferrugineuse relative. Cah. ORSTOM sér. Pédol. XIII, 2, pp. 159-172.
- LATIMER (W.M.), 1952 - Oxidation potentials. 2nd Edit. Englewood Cliffs. N.J.
- LEPRUN (J.C.), 1979 - Les cuirasses ferrugineuses des pays cristallins de l'Afrique occidentale sèche. Genèse, transformations, dégradations. Thèse Doct. Sc. Nat. Strasbourg, 222 p.
- LEVEQUE (A.), 1975 - Pédogenèse sur le socle granito-gneissique du Togo. Différenciation des sols et remaniements superficiels. Thèse Doct. Dc. Nat. Strasbourg, 301 p.
- LEWIS (D.G.), SCHWERTMANN (U.), 1979 - The influence of aluminium on the formation of iron oxides IV. The influence of [Al][OH] and temperature. Clays and clay minerals. 27, 3, pp. 195-200.
- LIKENS (G.), WRIGHT (R.), GALLOWAY (J.), BUTLER (T.), 1979 - Les pluies acides. Pour la Science, 26, pp. 59-67.

- LINDSAY (W.L.), NORWELL (W.A.), 1978 - Development of DTPA soil test for zinc, iron, manganese and copper. Soil Sci. Soc. Am. J. 42, pp. 421-428.
- LISK (D.J.), 1972 - Trace metals in soils, plants and animals. Adv. in Agron. 24, pp. 267-325.
- LOSSAINT (P.), 1959 - Etude expérimentale de la mobilisation du fer des sols sous l'influence de litières forestières. Ann. Agron. pp. 369-414 et 439-542.
- MAIGNIEN (R.), 1958 - Le cuirassement des sols en Guinée. Mém. Carte Géol. Als. Lorr. (Strasbourg) 16, 239 p.
- MAIGNIEN (R.), 1966 - Compte rendu de recherches sur les latérites. UNESCO, Paris, 155 p.
- MARIUS (C.), 1977 - Propositions pour une classification française des sols de mangroves tropicales. Cah. ORSTOM sér. Pédol. XV, 1, pp. 89-102.
- MARIUS (C.), TURENNE (J.F.), 1968 - Problèmes de classification et de caractérisation des sols formés sur alluvions marines récentes dans les Guyanes. Cah. ORSTOM sér. Pédol. VI, 2, pp. 151-201.
- MARTIN (G.), 1970 - Synthèse agro-pédologique des études ORSTOM dans la vallée du Niari, en République du Congo-Brazzaville. Cah. ORSTOM, sér. Pédol., vol. VIII, n° 1, pp. 63-79.
- Mc KENZIE (R.C.), 1949 - The nature of free iron oxides in soils. Nature, 164, p. 244.
- Mc KENZIE (R.C.), 1954 - Free iron oxides removal from soils. J. Soil Sci. 5, pp. 167-172.
- Mc KENZIE (R.M.), 1967 - The adsorption of cobalt by manganese minerals in soils. Austr. J. Soil Res. 5, pp. 235-246.

- Mc KENZIE (R.M.), 1970 - The reaction of Co with manganese dioxide minerals. *Austr. J. Soil Res.* 8, pp. 97-106.
- Mc KENZIE (R.M.), 1971 - The synthesis of birnessite, cryptomelane, and some other oxides and hydroxides of manganese. *Miner. Mag.* 38, pp. 493-502.
- Mc KENZIE (R.M.), 1972 - The Mn oxides in soils, a review. *Z. Pflanz. Bdk.* 131, pp. 221-242.
- Mc KENZIE (R.M.), 1981 - The surface charge on manganese dioxides. *Austr. J. Soil Res.* 19, pp. 41-50.
- MELFI (A.J.), PEDRO (G.), NALOVIC (L.), QUEIROZ NETO (J.P. de), 1976 - Etude sur l'altération géochimique des itabirites au Brésil. Dissolution du quartz et instabilité de l'hématite primaire en conditions tropicales hydrolysantes. *Cah. ORSTOM sér. Pédol.* XIV, 3, pp. 179-192.
- MENDOLIVICI (E.), YARIV (S.H.), VILLALBA (R.), 1979 - Aluminium bearing goethite in Venezuelan laterites. *Clays and clay minerals* 27, 5, pp. 368-372.
- MILLAN (E.), MONTANES (L.), ELEIZALDE (M.B.), HERAS (L.), 1979 - Distribución de distintas formas de hierro a lo largo del perfil. *An. Aula Dei.* 14, (3/4), pp. 490-503.
- MITCHELL (R.L.), 1960 - Trace elements chemistry of the soil. A.C.S. monog. 126 Reinhold N.Y., 253 p.
- MOHR (E.C.J.), VAN BAREN (F.A.), VAN SCHUYLENBORGH (J.), 1972 - Tropical soils. Paris : Mouton. The Hague : Van Hoeve ; Djakarta : Ichtiar Baru. 1972, 481 p.
- MOORMAN (F.R.), 1963 - Acid sulfate soils (Cat₄ clays) of the tropics. *Soil Sci.*, pp. 271-275.
- MOORMAN (F.R.), VAN BREEMEN (N.), 1978 - Rice : soil, water, land. I.R.S.I. Los Baños, Philippines, 185 p.
- MORGAN (J.J.), STUMM (W.), 1964 - The role of multivalent metal oxydes in limnological transformations as exemplified by iron and manganese. 2nd Intern. Conf. Water pollution research (Tokyo), pp. 103-118.
- MOULINIER (H.), MAZOYER (R.), 1968 - Contribution à l'étude de l'action du chrome sur la croissance des végétaux. *Ann. Agron.* 19, pp. 553-567.

- MOURARET (M.), GOUZY (M.), TOILLEZ (J.), 1971 - Etude biologique des eaux du barrage d'Ayamé I en Côte d'Ivoire. Rapport ORSTOM miméo. 30 p. + tableaux.
- MOUREAUX (Cl.), 1972 - Influence du facteur microbiologique sur la solubilisation d'éléments minéraux à partir d'un sol ferrallitique malgache et à partir de biotite en présence d'altérites tropicales (Teck et Niaouli). Rev. Ecol. Biol. Sol IX, 3, pp. 539-547.
- MÜCKENHAUSEN (E.), 1963 - The soil classification system of the Federal Republic of Germany. Pedologie (Gand), Internat. Symp. 3, Soil Classification, pp. 57-74.
- MULLINS (C.E.), 1977 - Magnetic susceptibility of the soil and its significance in soil science. A review. J. Soil Sci. 28, pp. 223-246.
- MUNCH (J.C.), OTTOW (J.C.G.), 1980 - Preferential reduction of amorphous to crystalline iron oxides by bacterial activity. Soil Sci. 129, 1, pp. 15-21.
- MURRAY (J.W.), 1974 - The surface chemistry of hydrous manganese dioxide. J. Colloid interface Sci. 46, pp. 357-371.
- NAGATSUKA (S.), 1972 - Studies on genesis and classification of soils in warm temperate region of South west Japan 3. Some features in distribution and mode of existence of free iron and aluminium oxides in the soil profile. Soil Sci. Pl. Nutr. (Tokyo), 18, 4, pp. 147-154.
- NAHON (D.), 1976 - Cuirasses ferrugineuses et encroûtements calcaires au Sénégal occidental et en Mauritanie. Systèmes évolutifs: géochimie, structures relais et coexistence. Mém. U.L.P. Strasbourg 44, 232 p.
- NALOVIC (L.), 1971 - Comportement du fer en présence des éléments de transition dans la nature. C.R. Acad. Sci. (Paris), 273, pp. 1664-1667.
- NALOVIC (L.), 1974 - Recherches géochimiques sur les éléments de transition dans les sols : étude expérimentale de l'influence des éléments traces sur le comportement du fer et l'évolution des composés ferrifères au cours de la pédogenèse. Thèse Sci. Paris VI, ORSTOM, Paris, mult. 289 p.

- NALOVIC (L.), PINTA (M.), 1972 - Comportement du fer en présence des éléments de transition. Etude expérimentale : précipitation, déshydratation, dissolution. C.R. Acad. Sci. (Paris), 274, pp. 628-631.
- NALOVIC (L.), PINTA (M.), 1972 - Recherches sur les éléments traces dans les sols tropicaux : étude de quelques sols du Cameroun. Geoderma 7, pp. 249-267.
- NALOVIC (L.), HENIN (S.), TRICHET (J.), 1973 - Le système fer-silice et son comportement. C.R. Acad. Sci. (Paris) 276, pp. 3005-3008.
- NHUNG (M.M.), PONNAMPERUMA (F.N.), 1966 - Effects of calcium carbonate, manganese dioxide, ferric hydroxide, and prolonged flooding on chemical and electro chemical changes and growth of rice. Soil Sci. 102, 1, pp. 29-41.
- NICOLAS (J.), HIERONYMUS (B.), KOTSCHOUBEY (B.), 1969 - Kaolinitisation et formation d'argiles "flint" par résilicification et deferrification de la bauxite du Var sous l'influence des toits sableux et gréseux du Valdo-fuvélien. C.R. Acad. Sci. (Paris) 268, pp. 2862-2864.
- NORRISH (K.), ROGERS (L.E.R.), 1956 - The mineralogy of some terra rossas and rendzinas of South Australia. J. Soil Sci. 7, 2, pp. 294-301.
- NORRISH (K.), TAYLOR (R.M.) 1961 - Isomorphous replacement of iron by aluminium in soil goethites. J. Soil Sci. 12, pp. 294-306.
- OADES (J.M.), 1963 - The nature and distribution of iron compounds in soils. Soils and Fert. 26, 2, pp. 69-80.
- OADES (J.M.), TOWNSEND (W.N.), 1963 - The detection of ferromagnetic minerals in soils and clays. J. Soil Sci. 14, 2, pp. 179-187.
- ÖZKAN (A.I.), ROSS (G.J.), 1979 - Ferruginous beidellites in Turkish soils. Soil Sci. Soc. Am. J. 43, pp. 1242-1248.

- PA HO HSU, WANG (M.K.), 1980 - Crystallization of goethite and hematite at 70°C. Soil Sci. Soc. Am. J. 44, pp. 143-149.
- PAQUET (H.), 1969 - Evolution géochimique des minéraux argileux dans les altérations et les sols des climats méditerranéens et tropicaux à saisons contrastées. Thèse Sc. Strasbourg. Mém. Serv. Carte Als. Lorr. 30, 210 p.
- PARRON (C.), NAHON (D.), 1980 - Red bed genesis by lateritic weathering of glauconitic sediments. J. Geol. Soc. London 137, pp. 689-693.
- PEDRO (G.), CHAUVEL (A.), 1973 - Sur la nature et l'importance relative des principaux mécanismes intervenant dans les processus de lessivage pédologique. C.R. Acad. Sci. (Paris) 277, pp. 1133-1136.
- PEDRO (G.), DELMAS (A.B.), 1970 - Les principes géochimiques de la distribution des éléments traces dans les sols. Ann. Agron. 21 (5), pp. 488-518.
- PETERSEN (U.), 1971 - Laterite and bauxite formation. Econ. Geol. 66 pp. 1070-1071.
- PINTA (M.), OLLAT (Ch.), 1961 - Recherches physico-chimiques des éléments traces dans les sols tropicaux. Etude de quelques sols du Dahomey. Geochim. Cosmochim. Acta 25, pp. 14-23.
- PITTY (A.F.), 1979 - Geography and soil properties. Methuen and Co, 287 p.
- PONNAMPERUMA (F.N.), 1971 - Acid sulfate soils. Pacific Science Congress (Adelaide) Australia, vol. 1.
- PONNAMPERUMA (F.N.), 1972 - The chemistry of submerged soils. Adv. Agron. 24, pp. 29-88.
- PONNAMPERUMA (F.N.), TIANCO (E.M.), LOY (T.), 1967 - Redox equilibria in flooded soils. I. The iron hydroxide systems. Soil Sci. 103, 6, pp. 374-382.
- PONNAMPERUMA (F.N.), LOY (T.), TIANCO (E.M.), 1969 - Redox equilibria in flooded soils. II. The manganese oxide systems. Soil Sci. 108, 1, pp. 48-57.
- PONS (L.J.), 1965 - Pyrite as factor controlling chemical "ripening" and formation of "cat clay" with special reference to the coastal plain of Suriname. Landb. Proefstad Suriname. Bull. 82, pp. 141-162.

- PONS (L.J.), 1970 - Acid sulfate soils (soils with cat clay phenomena) and the prediction of their origin from pyrite muds. *Fysisch geographyschen Bodemkundig Laboratorium* 16, pp. 93-107.
- PONS (L.J.), ZONNEVELD (I.S.), 1965 - Soil ripening and soil classification. ILRI Publ. 13. Inst. for land Reclamation and Improvement. Wageningen.
- POURBAIX (M.), 1963 - Atlas d'équilibres électrochimiques. Gauthier-Villars, Paris, 644 p.
- PRASAD (S.N.), PRASAD (R.N.), SINGH (K.D.N.), 1976 - The effect of organic matter on the mobility of iron and manganese under different moisture levels. *Beitrag zur tropischen Landwirtschaft und Veterinärmedizin DDR*, 3, pp. 277-282.
- PRESCOTT (J.A.), PENDLETON (R.L.), 1952 - Laterite and lateritic soils. *Comm. Bureau Soil Science. Techn. Com.* 47, 45 p.
- PYE (K.), 1981 - Rate of dune reddening in a humid tropical climate. *Nature*, 290, pp. 582-584.
- QUANTIN (P.), LAMOUREUX (M.), 1974 - Adaptation de la méthode cinétique de Ségalen à la détermination des constituants minéraux de sols variés. *Cah. ORSTOM sér. Pédol.* XII, 1, pp. 13-46.
- QUANTIN (P.), JANOT (C.), SIEFFERMANN (G.), HERBILLON (A.J.), 1981 - About iron location in a white halloysitic clay. *Trans. 7th Intern. Clay Confer. (Bologna-Pavie)*.
- RAJAN (S.S.S.), 1979 - Adsorption and desorption of sulfate and charge relationships in allophanic clays. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 43, pp. 65-69.
- RAMBAUD (D.), PINTA (M.), 1970 - Sur la répartition et la concentration de quelques éléments à l'état de traces dans des profils de sols ferrallitiques : leur rapport avec la granulométrie. *C.R. Acad. Sci. (Paris)*, 280, pp. 2426-2429.
- RHODES (E.R.), SUTTON (P.M.), 1978 - Active iron ratio of some soils from three physiographic units in Sierra Leone. *Soil Sci.* 125, 5, pp. 326-328.
- RHOTON (F.E.), BIGHAM (J.M.), NORTON (J.D.), SMECK (N.E.), 1981 - Contribution of magnetite to oxalate-extractable iron in soils and sediments from the Maumee river basin of Ohio. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 45, pp. 645-649.

- RIQUIER (J.), 1951 - Les sols d'Ambila-Lemaitso. Mem. IRSM. D, III, 1, pp. 127-136.
- RIQUIER (J.), 1959 - Présence de sulfures dans les sols de marais de Madagascar. Bull. Madag. 156, pp. 431-435.
- ROBIE (R.A.), 1966 - Thermodynamic properties of minerals. In Clark (SP Jr). Ed. Handbook of physical constants. Geol. Soc. Am. Mem. 97, pp. 437-458.
- ROBIE (R.A.), WALDBAUM (D.R.), 1968 - Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298°, 16 K (25°C) and one atmosphere (1,013 bar pressure) and at higher temperatures. Geol. Surv. Bull. 1259, U.S. Govt. Print. Office. Washington.
- ROSLIKOVA (V.I.), 1961 - Manganese iron concretions in soils of the Suifenko-Khanka depression. Sov. Soil Sci. 4, pp. 441-437.
- ROSS (S.J. Jr), FRANZMEIER (D.P.), ROTH (C.B.), 1976 - Mineralogy and chemistry of manganese oxides in some Indiana soils. Soil Sci. Soc. Am. J. 40, pp. 137-143.
- ROSS (G.J.), MILES (N.M.), KODAMA (H.), 1979 - Occurrence and determination of lepidocrocite in Canadian soils. Can. J. Soil Sci. 59, pp. 155-162.
- SANCHEZ (P.A.), 1976 - Properties and management of soils in the tropics. J. Wiley and sons. 618 p.
- SANFOURCHE (A.), 1947 - Les engrais phosphatés. Dunod, Paris, 277 p.
- SHELLMANN (W.), 1959 - Experimentelle Untersuchung en über die sedimentäre Bildung von Goethit und Hematit. Chemie der Erde 20, pp. 104-135.
- SCHLICHTING (E.), 1973 - Pseudogleye und gleye Genese und Nutzung hydromorphen Boden Gley and Pseudogley, Weinheim, 771 p.
- SCHNITZER (M.), 1954 - Mobilization of iron in podzol soils by aqueous leaf extracts. Chem. and Ind. Vol. 45.
- SCHNITZER (M.), 1969 - Reaction between fulvic acid a soil humic compound, and inorganic soil constituents. Soil Sci. Soc. Am. Proc. 23, pp. 75-81.

- SCHWERTMANN (U.), 1956 - Soil color and form of iron oxide. Z. Pfl. Düng. Bodenk. 115, pp. 209-214.
- SCHWERTMANN (U.), 1959 - Über die Synthese definierte Eisen oxyde unter verschiedene Bedingungen. Z. Anorg. Allg. Chem. 298, pp. 337-348.
- SCHWERTMANN (U.), 1964 - Differenzierung der Eisenoxide des Bodens durch Extraction mit Ammonium oxalat-Lösung Z. Pflanz. Düng. Bodenk. 105, pp. 194-202.
- SCHWERTMANN (U.), 1959 - Zur Goethit und Hematit Bildung aus amorphen Eisen III Hydroxid. Z. Pflanz. Düng Bodenk. 108, 1, pp. 37-45.
- SCHWERTMANN (U.), 1968 - The influence of organic compounds on the formation of iron oxides. 9th Intern. Cong. Soil Sci. (Adelaide) I, pp. 645-655.
- SCHWERTMANN (U.), 1971 - Transformation of hematite to goethite in soils. Nature, 232, pp. 624-625.
- SCHWERTMANN (U.), FISCHER (W.R.), 1973 - Natural "amorphous" ferric hydroxide. Geoderma 10, pp. 237-247.
- SCHWERTMANN (U.), FANNING (D.S.), 1976 - Iron-manganese concretions in a hydrosequence of soils in Bavaria. Soil Sci. Soc. Am. J. 40, pp. 731-738.
- SCHWERTMANN (U.), TAYLOR (R.M.), 1972 - The transformation of lepidocrocite to goethite. Intern. Clay confer. (Madrid), pp. 343-350.
- SCHWERTMANN (U.), TAYLOR (R.M.), 1977 - Iron oxides in Dixon and Weed Ed. "Minerals in soil environments" 948 p. Chap. 5, pp. 145-180.
- SCHUYLENBORGH (J. van), 1973 - Report on topic. 1 : Sesquioxide formation and transformation. Pseudo-gley and gley. Trans. Com. V and VI (pp. 93-102), Verlag Chemie Weinheim, 771 p.
- SEGALEN (P.), 1954 - Détermination des rapports silice-alumine et silice-hydroxydes des sols. Méthodes analytiques utilisées pour le dosage de Si, Al, Fe et accessoirement Ti, P et Mn. Mém. Inst. Sci. Mad. D, VI, pp. 87-102.

- SEGALEN (P.), 1964 - Le Fer dans les sols. Init. Doc. Techn. ORSTOM 4, 150 p.
- SEGALEN (P.), 1969 - Contribution à la connaissance de la couleur des sols à sesquioxydes de la zone intertropicale : sols jaunes et sols rouges. Cah. ORSTOM sér. Pédol. VII, 2, pp. 225-236.
- SEGALEN (P.), 1956 - Notice sur la carte pédologique de reconnaissance au 1/200.000 Feuille N° 1 Diego-Suarez. Mém. Inst. Scient. Madagascar. D, VII, pp. 261-315.
- SEGALEN (P.), 1956 - Les principaux groupes de sols du Nord-Ouest de Madagascar. C.R. 6° Cong. Intern. Sci. du Sol (Paris), t. E, pp. 561-565.
- SEGALEN (P.), TERCINIER (G.), 1951 - Notice sur la carte pédologique de L'Ankaizinana. Mém. Inst. Sci. Madagascar. D, III, 2, pp. 181-283.
- SEGALEN (P.), PARROT (J.F.), ICHTERZ (M.N.), VERDONI (P.), 1972 - Effet des méthodes d'extraction cinétique utilisées pour la détermination des produits ferrugineux sur quelques minéraux purs. Cah. ORSTOM sér. Pédol. X, 3, pp. 251-271.
- SEGALEN (P.), BOSCH (D.), CARDENAS (A.), CAMACHO (E.), BOULEAU (A.), GUENIN (H.), RAMBAUD (D.), 1981 - Aspects minéralogiques et pédogénétiques de deux sols dérivés de péridotites de l'ouest de Cuba. Cah. ORSTOM sér. Pédol. XVIII, 3-4, pp. 273-284.
- SHERMAN (G.D.), Mc HARGUE (J.S.), HODGKINS (W.S.), 1946 - Determination active manganese in soils. Soil Sci. 54, pp. 253-257.
- SHERMAN (G.D.), TOM (A.K.S.), FUJIMOTO (C.K.), 1949 - Origin and composition of pyrolusite concretion in Hawaiian soils. Pacific Sci. 3, pp. 120-123.
- SIMON-SYLVESTRE (G.), 1960 - Les composés du soufre du sol et leur évolution, rapports avec la microflore, utilisation par les plantes. Ann. Agron. II, pp. 309-330.
- SMITTENBERG (J.), HARMSSEN (G.W.), QUISPEL (A.), OTZEN (D.), 1951 - Rapid methods for determining different types of sulfur compounds in soil. Plant and soil 3, pp. 353-360.

- SOILEAU (J.M.) Mc CRACKEN (R.J.), 1967 - Free iron and coloration in certain well drained coastal plain soils in relation to their properties and classification. Soil Sci. Soc. Am. Proc. 31, pp. 248-255.
- STONEHOUSE (H.B.), St ARNAUD (R.J.), 1971 - Distribution of iron, clay and extractable iron and aluminium in some Saskatchewan soils. Can. J. Soil Sci. 51, pp. 283-292.
- STARKEY (R.L.), 1966 - Oxidation and reduction of sulfur compounds in soils. Soil Sci. 101, 4, pp. 297-306.
- STEINBERG (M.), TOURAY (J.C.), TREUIL (M.), MASSARD (P.) - Géochimie. Principes et méthodes. Doin, Paris.
 1. Approche thermodynamique, par P. MASSARD et M. STEINBERG, 1978, 280 p.
 2. Cristallogéochimie et éléments en trace par M. STEINBERG J.C. TOUVAY et M. TREUIL, 1979.
- STRACZEK (J.A.), HOREN (A.), ROSS (M.), WARSHAW (C.M.), 1960 - Studies of the manganese oxides. IV Todolokite. Am. Miner. 45, pp. 1174-1184.
- SYS (C.), 1968 - Suggestions for the classification of tropical soils with lateritic materials in the American classification. Pédologie (Gent) 18, pp. 189-198.
- TADJER (M.), 1965 - Petrology of the Guacuripia region, estado Bolivar, Venezuela. Jugosl. Akad. Snanoste, Umjemosti. Acta, Geol. IV, pp. 73-100.
- TARDY (Y.), 1969 - Géochimie des altérations. Etude des arènes et des eaux de quelques massifs cristallins d'Europe et d'Afrique. Thèse Strasbourg, 274 p.
- TAYLOR (R.M.), 1959 - Amorphous iron oxides in soils. J. Soil Sci. 10, pp. 309-315.
- TAYLOR (R.M.), 1981 - Soil oxides of iron and manganese. Thèse Univ. Catho. Louvain, 278 p. Miméo.
- TAYLOR (R.M.), Mc KENZIE (R.M.), NORRISH (K.), 1964 - The mineralogy and chemistry of manganese in some Australian soils. Austr. J. Soil Res. 2, pp. 235-248.

- TAYLOR (R.M.), GRADEY (A.M.), 1967 - The influence of the ionic environment on the nature of iron oxides in soils. J. Soil Sci. 18, pp. 341-348.
- TAYLOR (R.M.), SCHWERTMANN (U.), 1974a - Maghemite in soils and its origin. I. Properties and observations of soil maghemites. Clay miner. 10, pp. 289-298.
- TAYLOR (R.M.), SCHWERTMANN (d.), 1974b - Maghemite in soils and its origin II. Maghemite synthesis at ambient temperature and pH 7. Clay miner. 10, pp. 299-310.
- TAYLOR (R.M.), SCHWERTMANN (U.), 1978 - The influence of aluminium on iron oxides. Part I. Influence of Al on Fe oxide formation from the Fe_{II} system. Clays and clay minerals. 26, 6, pp. 373-383.
- TAYLOR (R.M.), SCHWERTMANN (U.), 1980 - The influence of aluminium on iron oxides. VII. Substitution of Al for Fe in synthetic lepidocrocite. Clays clay miner. 28, 4, pp. 267-271.
- TERCINIER (G.), 1952 - Prospection pédologique de la région de Diego-Suarez - Ambavahibé. Mem. Inst. Scient. Madagascar. D.IV-I, pp. 37-70.
- TERCINIER (G.), 1962 - Les sols de Nouvelle-Calédonie. Cah. ORSTOM, sér. Pédol. 1, pp. 1-53.
- THENG (B.K.G.), Edt. 1980 - Soils with variable charge. Soil Bureau Dept Scientific and Industrial Research Lower Hutt, New Zealand, 448 p.
- THOMAS (G.W.), COLEMAN (N.T.), 1964 - The fate of exchangeable iron in acid clay systems. Soil Sci. 97, 4, pp. 229-232.
- TORRENT (J.), SCHWERTMANN (U.), SCHULZE (D.G.), 1980 - Iron oxide mineralogy of some soils of two river terrace sequences in Spain. Geoderma 23, pp. 191-208.
- TOWE (K.M.), BRADLEY (W.F.), 1967 - Mineralogical constitution of colloidal hydrous ferric hydroxides. J. Coll. Sci. 24.

- TOWE (K.M.), RÜTZLER (K.), 1968 - Lepidocrocite iron mineralization in keratose sponge granules. *Science* 162, pp. 268-269.
- TRAN-VINH AN (J.), 1967 - Les systèmes ternaires "Oxydes de fer-silice-kaolinite" et la pédogenèse des sols tropicaux. Thèse Doct. Sci. Agron. Univ. Cathol. Louvain (Belgique), 81 p.
- TRAUTH (N.), PAQUET (H.), LUCAS (J.), MILLOT (G.), 1967 - Les montmorillonites des vertisols lithomorphes sont ferrifères : conséquences géochimiques et sédimentologiques. *C.R. Acad. Sci. (Paris)* 264, pp. 1577-1579.
- TRESCASES (J.J.), 1975 - L'évolution chimique supergène des roches ultrabasiques en zone tropicale. *Mém. ORSTOM* 78, 259 p.
- VALENSKI (G.), 1950 - Contribution au diagramme potentiel-pH du soufre. *C.R. 2ème Réunion Comm. Intern. Therm. Kinetics Electroch. (Milan)*, pp. 51-58.
- VEDY (J.C.), TOUTAIN (F.), 1971 - Cycle biogéochimique du manganèse en milieu acide. *C.R. Acad. Sci. (Paris)* 273, pp. 136-139.
- VIEILLEFON (J.), 1969 - La pédogenèse dans les mangroves tropicales. Un exemple de chronoséquence. *Science du Sol* 2, pp. 115-118.
- VIEILLEFON (J.), 1971 - Contribution à l'étude du cycle du soufre dans les sols de mangrove. Ses rapports avec l'acidification naturelle ou provoquée. *Cah. ORSTOM sér. Pédol.* IX, pp.3-24.
- VIEILLEFON (J.), 1972 - Sur quelques transformations sédimentologiques et minéralogiques dans les sols sulfatés acides du Sénégal. in "Acid sulfate soils", Waegeningen, vol. II, pp. 99-111.
- VIEILLEFON (J.), 1971 - Rôle du soufre dans la pédogenèse et l'évolution des caractères physico-chimiques dans les sols hydromorphes littoraux des régions tropicales. in "Gley and Pseudogley". *Trans. Comm. V-VI, Weinheim*, pp. 103-114.
- VIEILLEFON (J.), 1974 - Contribution à l'étude de la pédogenèse dans le domaine fluvio-marin en climat tropical d'Afrique de l'ouest. Importance du comportement géochimique du soufre dans l'acquisition et le développement des caractères pédologiques. Thèse Doct. Paris VI, 362 p.

- VIEILLEFON (J.), 1974 - Quelques conséquences des transformations du soufre sur la pédogenèse dans une séquence de sols du domaine fluvio-marin tropical. Cah. ORSTOM sér. Pédol. XII, 1, pp. 47-68.
- VIEILLEFON (J.), CHANTRET (F.), TRICHET (J.), 1973 - Caractérisation des formes du soufre dans les sols de mangrove. Mise en évidence d'une fraction liée à la matière organique. C.R. Acad. Sci. (Paris) 276, pp. 2629-2632.
- VIZIER (J.F.), 1970 - Etude des phénomènes d'hydromorphie et de leur déterminisme dans quelques sols du Tchad. Cah. ORSTOM sér. Pédol. VIII, 1, pp. 33-47.
- VIZIER (J.F.), 1978 - Etude de la dynamique du fer dans les sols évoluant sous l'effet d'un excès d'eau. Etude expérimentale sur les sols de rizières de Madagascar. Cah. ORSTOM sér. Pédol. XVII, 1, pp. 23-41.
- VLEK (P.L.G.), BLOM (Th.J.M.), BEEK (J.), LINDSAY (W.L.), 1974 - Determination of the solubility product of various iron hydroxides and jarosite by the chelation method. Soil Sci. Soc. Am. Proc. 38, pp. 429-432.
- VOLKOFF (B.), 1978 - Os productos ferruginosos que determinam a cor dos latossolos da Bahia. Rev. Bras. Ci. Solos 2, pp. 55-59.
- WADSLEY (A.D.), 1952 - The structure of lithiophorite $(Al, Li)MnO_2(OH)_2$. Acta Cryst. 5, pp. 676-680.
- WALKER (T.R.), 1967 - Formation of red beds in modern and ancient deserts. Bull. Geol. Soc. Am. 78, pp. 353-368, (reply : 79, pp. 281-282).
- WEBER (F.), 1968 - Une série précambrienne au Gabon : le Francevillien. Sédimentologie, géochimie, relations avec les gîtes minéraux associés. Mém. Serv. carte Géol. Als. Lorr. 28, 328 p.
- WEFERS (K.), 1966 - Zum System $Fe_2O_3 \cdot H_2O$. Ber. Deutsch. Keram. Ges. 43, pp. 677-684.
- WHITEHEAD (D.C.), 1964 - Soil and plant nutrition aspects of the sulfur cycle. Soils and Fert. XXVII, pp. 1-8.

- WHITEHEAD (F.W.), 1940 - The lateritic soils of western Queensland. Univ. Queensland papers. Dep. Geol. 2, N° 1.
- WIDMAN (W.E.), JACKSON (M.L.), WHITTIG (L.D.), 1968 - Iron-rich montmorillonite formation in soils derived from serpentinite. Soil Sci. Soc. Am. Proc. 32, pp. 787-794.
- WIKLANDER (L.), HALLGREN (G.), JOHNSON (E.), 1950 - Studies on the gyttja soils III, rate of sulfur oxidation. Klg.Lantbrukogskolant Ann. 17, pp. 425-440.
- WILSON (D.O.), BOSWELL (F.C.), OHKI (K.), PARKER (M.B.), SHUMAN (L.M.), 1981 - Soil distribution and soybean plant accumulation of manganese in manganese-deficient and manganese-fertilized field plots. Soil Sci. Soc. Am. J. 45, pp. 549-552.
- WINTERS (E.), 1938 - Ferromanganiferous concretions from some podzolic soils. Soil Sci. 46, pp. 33-40.
- WOLT (J.D.), ADAMS (F.), 1979 - The release of sulfate from soil applied basaluminite and alunite. Soil Sci. Soc. Am. J. 43. pp. 118-121.
- YOSHIDA (S.), CHAUDRY (M.R.), 1979 - Sulfur nutrition of rice. Soil Sci. Pl. Nutr. 25, 1, pp. 121-134.
- ZONN (S.V.), 1966 - Brown earth formation, pseudopodzolisation and podzol formation. Sov. Soil Sci. 7, pp. 751-758.
- ZONN (S.V.), 1971 - Accuracy of scientific interpretation of lessivage, pseudopodzolisation and podzolisation. Sov. Soil Sci. 5, pp. 115-120.
- ZONN (S.V.), MAUNG VIN HTIN, 1971 - Forms of iron, methods of determining them and their importance for the identification of tropical soils. Sov. Soil Sci. 1971, pp. 257-270.
- ZONN (S.V.), CABRER MESTRE (P.), VASQUEZ (L.R.), 1966 - Attempt of compiling a genetic classification of cuban soils. Sov. Soil Sci. pp. 1361-1371.