

# Les formes du fer dans les sols : confrontation des méthodes chimiques avec la spectrométrie Mössbauer

E. JEANROY\*, B. GUILLET\*, P. DELCROIX\*\* et Ch. JANOT\*\*

---

## SOMMAIRE

*L'étude des formes du fer dans les sols peut être menée à l'aide de diverses techniques. Nous en avons comparé deux, totalement indépendantes l'une de l'autre : les extractions par les réactifs chimiques et la spectrométrie Mössbauer.*

*Malgré la différence d'information fournie par les deux méthodes, on aboutit généralement à une bonne concordance des diagnostics pour les échantillons de sol les plus minéraux ; la spectrométrie Mössbauer complète alors utilement l'inventaire obtenu par voie chimique (estimation du fer ferreux — dimension des domaines cristallins du fer oxyde — distinction oxyde et hydroxyde).*

*En milieu organique, les diagnostics divergent, notamment sur l'appréciation de l'état amorphe, qui apparaît plus fiable avec les réactifs chimiques.*

Parmi les techniques permettant de distinguer et d'évaluer les formes du fer dans les sols, les méthodes d'extraction par les agents chimiques demeurent très largement employées. Basées sur les propriétés chimiques singulières de l'élément fer, ces méthodes s'appuient sur l'utilisation de réactifs adaptés à une dissolution la plus sélective possible des différentes phases ferrifères caractéristiques du sol.

Pour contrôler la spécificité des réactifs d'extraction et donc la validité de l'inventaire des formes du fer, il importait de confronter le diagnostic chimique à celui d'une technique totalement indépendante et spécifique : la spectrométrie Mössbauer.

Si le diagnostic chimique s'appuie sur des analyses précises et fiables et un mode de calcul rigoureux, le compartimentage repose sur la réactivité des produits ferrugineux vis-à-vis des agents chimiques. Il faut être conscient que la spécificité des réactifs est relative, pour deux raisons essentielles : d'une part les limites entre phases dans les produits naturels sont floues et, d'autre part, des exceptions existent quant au comportement de tels produits dans le réactif.

Mais si des distinctions, même criticables, peuvent être raccordées à un autre diagnostic totalement indépendant, alors on doit admettre qu'elles correspondent à une certaine réalité. Si en plus elles permettent au pédologue de quantifier des phases, même avec une certaine marge d'erreur, alors elles sont utiles pour la compréhension des processus pédogénétiques.

Le présent article livre le résultat de la confrontation des méthodes spectrométriques et chimiques appliquées à un choix de 6 échantillons regroupant tous les problèmes rencontrés lors d'une étude plus vaste portant sur 11 échantillons.

---

\* Centre de Pédologie Biologique du C.N.R.S., B.P. 5, 54501 Vandœuvre-les-Nancy Cedex.

\*\* Laboratoire de Physique du Solide. Université de Nancy I, B.P. 239, 54506 Vandœuvre-les-Nancy Cedex.

## I. MÉTHODES CHIMIQUES D'EXTRACTION DU FER

Volontairement, et à la suite d'une étude plus générale sur les formes du fer dans les sols (JEANROY, 1983), nous nous limiterons à la considération de quatre **états cristallochimiques** du fer, car ce sont ceux qui interviennent dans la confrontation avec le diagnostic de la spectrométrie Mössbauer. Il s'agit du fer silicate, du fer oxyde à l'intérieur duquel on peut distinguer deux degrés de cristallinité (oxydes et oxyhydroxydes bien cristallisés et mal cristallisés) et du fer amorphe.

On peut quantifier le fer correspondant à ces quatre états à l'aide de l'analyse totale d'une part, et d'autre part, de trois réactifs amplement utilisés en science du sol.

### 1. L'ANALYSE TOTALE ET LES RÉACTIFS

- **Fer total** : méthode de fusion au métaborate de strontium et dosage par spectrométrie d'absorption atomique (JEANROY, 1973).

- **Citrate - bicarbonate - dithionite** (MEHRA et JACKSON, 1960) (noté CBD) : ce réactif est surtout actif par le dithionite qu'il contient, et qui est un puissant réducteur permettant notamment la dissolution des oxydes de fer au sens large. Notons toutefois qu'il n'attaque pas la magnétite, comme nous le verrons lors de l'étude de l'échantillon d'un sol ferrallitique.

- **Oxalate à pH 3** (TAMM, 1922; SCHWERTMANN, 1964; McKEAGUE et DAY, 1966) (noté OX) : c'est un complexant acide, reconnu habituellement comme agent d'extraction des formes amorphes du fer et de l'aluminium. Mais on sait qu'il est capable d'attaquer certains minéraux silico-alumineux ferro-magnésiens (biotite, amphiboles, minéraux des serpentines). Il attaque également certains oxydes de fer cristallisés comme la lépidocrocite (SCHWERTMANN, 1973) et la magnétite (BARIL et BITTON, 1969). Il dissout d'autre part des silico-aluminates secondaires de type allophanes et imogolite, que l'on rencontre dans les andosols et les horizons B<sub>s</sub> des podzols.

- **EDTA-Na<sub>4</sub>** (adapté de BORGGÅRD, 1976) est un réactif moins classiquement utilisé. Notre protocole consiste en une extraction de trois semaines à température ambiante. C'est un réactif alcalin (pH 10) et par conséquent, susceptible d'extraire des complexes alcalino-solubles. Il est proposé pour l'extraction du fer amorphe et pourrait ainsi faire double emploi avec l'oxalate. Dans la pratique (BORGGÅRD, 1976; JEANROY, 1983), il est nettement moins efficace que l'oxalate et nous pensons avec BORGGÅRD qu'il dissout les formes strictement amorphes du fer.

### 2. CALCULS ABOUTISSANT AU DIAGNOSTIC CHIMIQUE

A partir du fer total et des teneurs en fer extrait par chaque réactif sur des aliquotes indépendantes de sol, on peut définir par un calcul simple les principaux états cristallochimiques du fer :

$$\text{Fer silicate} = \text{Fe}_{\text{total}} - \text{Fe}_{\text{CBD}}$$

$$\text{Fer oxyde bien cristallisé} = \text{Fe}_{\text{CBD}} - \text{Fe}_{\text{OX}}$$

$$\text{Fer oxyde mal cristallisé} = \text{Fe}_{\text{OX}} - \text{Fe}_{\text{EDTA}}$$

$$\text{Fer amorphe} = \text{Fe}_{\text{EDTA}}$$

## II. SPECTROMÉTRIE MÖSSBAUER

La spectrométrie Mössbauer est une technique physique basée sur l'absorption sans recul de rayonnements gamma. Cette propriété ne s'applique qu'à un nombre limité d'isotopes, comme le <sup>57</sup>Fe, dont l'abondance isotopique naturelle est de 2 %.

Le type d'information fournie par la spectrométrie Mössbauer est différent de celui des techniques chimiques. En spectrométrie Mössbauer, tout repose en effet sur l'environnement immédiat de l'atome de fer.

Les différentes phases ferrifères sont inventoriées grâce à l'observation à basse température (jusqu'à 4,2° K, hélium liquide), ou après recuits (JANOT, 1972).

Lorsqu'on examine un échantillon de sol, deux grands types de spectres peuvent être obtenus, soit des doublets, soit des sextuplets.

Les sextuplets correspondent toujours à des oxydes ou oxyhydroxydes de fer, à condition que la dimension des cristallites excède un certain domaine de taille dont la limite diffère pour chaque

espèce. En dessous de cette limite, les oxydes et oxyhydroxydes de fer ne présentent plus de champ magnétique interne à la température ordinaire : ils sont dits alors « superparamagnétiques ». Dans ces conditions, les spectres n'ont plus l'allure de sextuplets, mais de doublets. Le magnétisme réapparaît si l'on abaisse la température de l'échantillon. Cet abaissement s'effectue par paliers (80° K, 20° K et 4,2° K) et chaque palier permet de définir les domaines de taille différents suivant qu'il s'agit d'oxydes (hématite) ou d'oxyhydroxydes (goethite, lépidocrocite).

Le fer inclus dans les structures de silicates se manifeste toujours par un doublet jusqu'à 4,2° K.

La figure 1 illustre l'évolution des spectres Mössbauer lors des abaissements de température d'un des échantillons de notre étude ( $A_{2g}$  du sol hydromorphe). On a là un bon exemple de manifestation du fer oxyde superfin « superparamagnétique » lorsqu'on passe de 20° K à 4,2° K (transformation du doublet en sextuplet).

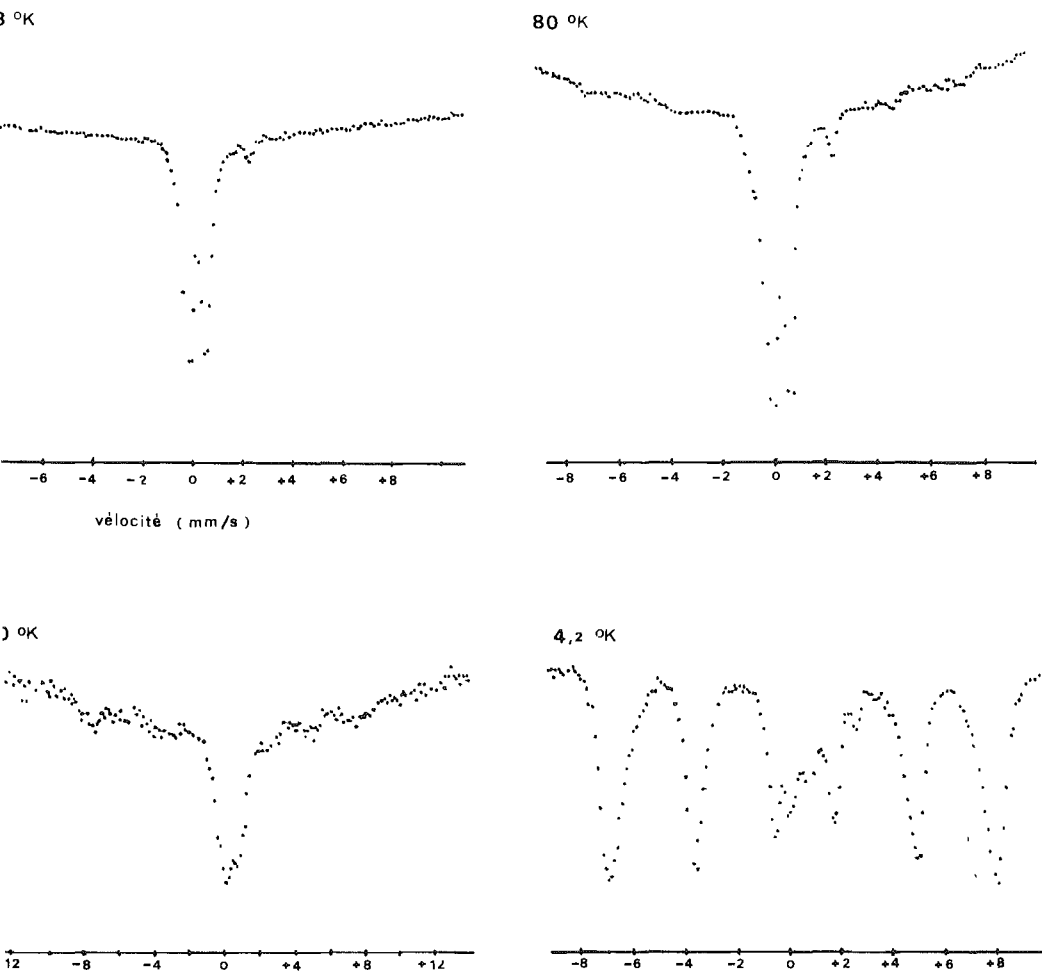


FIGURE I. — Evolution des spectres Mössbauer par abaissement de la température (échantillon C : horizon  $A_{2g}$  à concrétions ferrugineuses d'un sol lessivé glossique).

Mössbauer absorption spectra at various temperatures. Sample C:  $A_{2g}$  horizon with ferruginous concretions of a « sol lessivé glossique » (Fraglossudalf aquic).

### III. COMPARAISON DES DIAGNOSTICS CHIMIQUES ET SPECTROMÉTRIQUES

#### 1. EXEMPLE-TYPE (figure 2A)

Il s'agit de la fraction fine (inférieure à  $2\ \mu\text{m}$ ) d'un horizon  $A_1$  d'un sol brun développé sur arène granitique (Hohrodberg, Vosges), dans laquelle des vermiculites, de l'hématite et de la goéthite ont été décelées en diffraction des rayons X.

Si l'on considère les résultats du diagnostic Mössbauer, on constate une information originale concernant la quantification de  $\text{Fe}^{\text{II}}$  attribuable aux réseaux des silicates (7 % du fer total). Apparaît ensuite un compartiment de fer ferrucé (59 % du fer total), qui représente le  $\text{Fe}^{\text{III}}$  des réseaux des silicates. *Le fer de l'hématite bien cristallisée* ( $d > 100\ \text{Å}$ ) représente 15 % du fer total. Enfin, les oxyhydroxydes se distribuent en deux classes, l'une de taille moyenne (40-250 Å), l'autre très fine ( $< 40\ \text{Å}$ ).

Le diagnostic chimique conduit à un compartimentage, dont l'allure générale évoque des correspondances avec le diagnostic spectrométrique. Ainsi, le fer silicate est à peu près quantifié de la même façon. Le fer oxyde cristallisé prend sûrement en compte l'hématite et une fraction des hydroxydes, vraisemblablement celle qui s'exprime par les plus grandes tailles. La part du fer amorphe mesuré par l'EDTA, est très comparable à celle des hydroxydes superparamagnétiques (les plus fins).

En résumé, ce premier échantillon constitue un bon exemple d'accord satisfaisant entre les deux diagnostics. Les exemples suivants seront classés selon l'importance de leur teneur en matière organique.

#### 2. MILIEUX MINÉRAUX

##### a) Sol ferrallitique (figure 2B)

Il s'agit d'un sol prélevé dans le Sud de l'Inde (TROY, 1979) et dont les constituants essentiels reconnus aux rayons X sont la kaolinite, la gibbsite (représentée massivement) et la goéthite.

Si l'on considère le diagnostic chimique, on constate que la part du fer amorphe et des oxydes mal cristallisés est quasi inexistante, puisque l'oxalate extrait 1 % du fer total de l'échantillon.

Pour quantifier les formes cristallisées, nous avons dû recourir à un nouveau réactif, l'oxalate + dithionite à chaud (DUCHAUFOR et SOUCHIER, 1966) (noté OD), après avoir constaté un dépôt de particules noires sur le barreau aimanté, au sortir de l'extraction CBD. Ces particules, identifiées aux rayons X comme de la magnétite, sont solubilisées dans l'oxalate + dithionite.

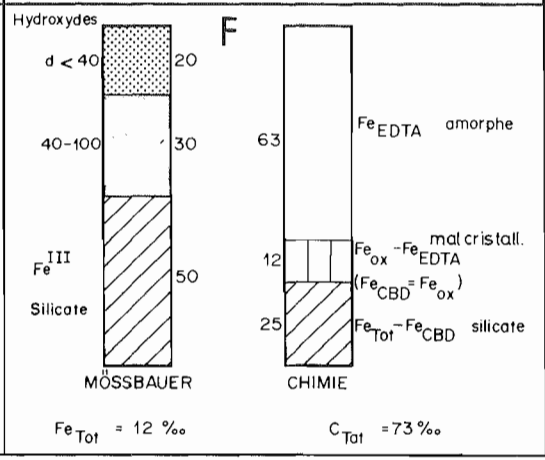
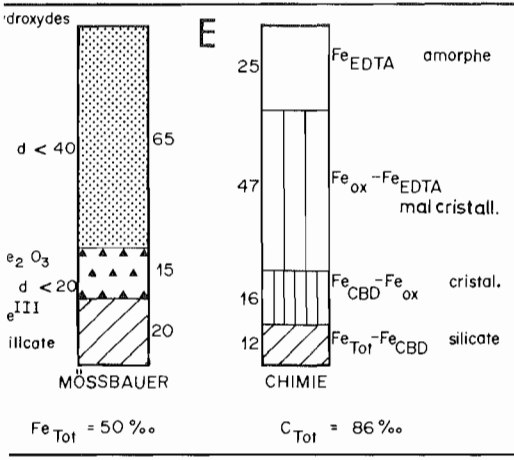
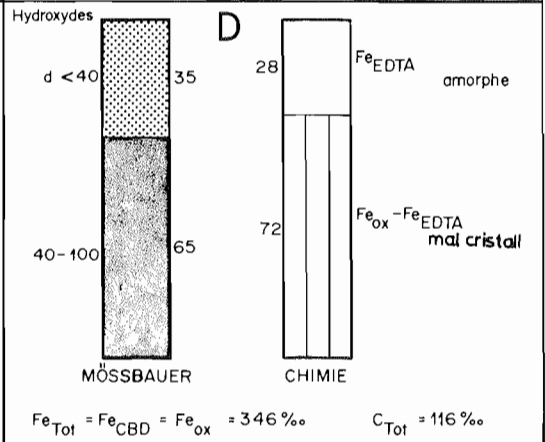
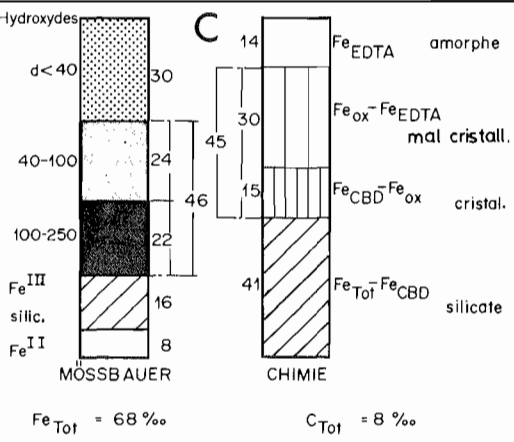
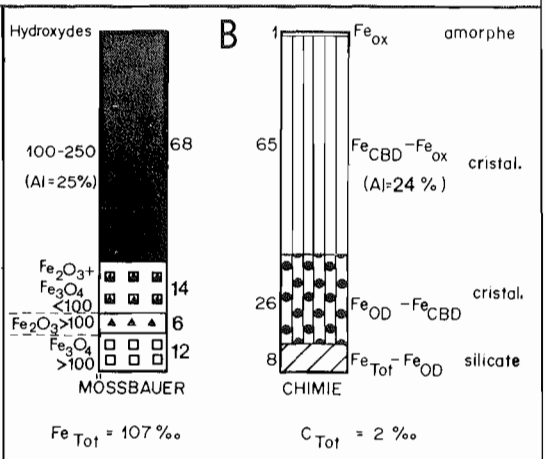
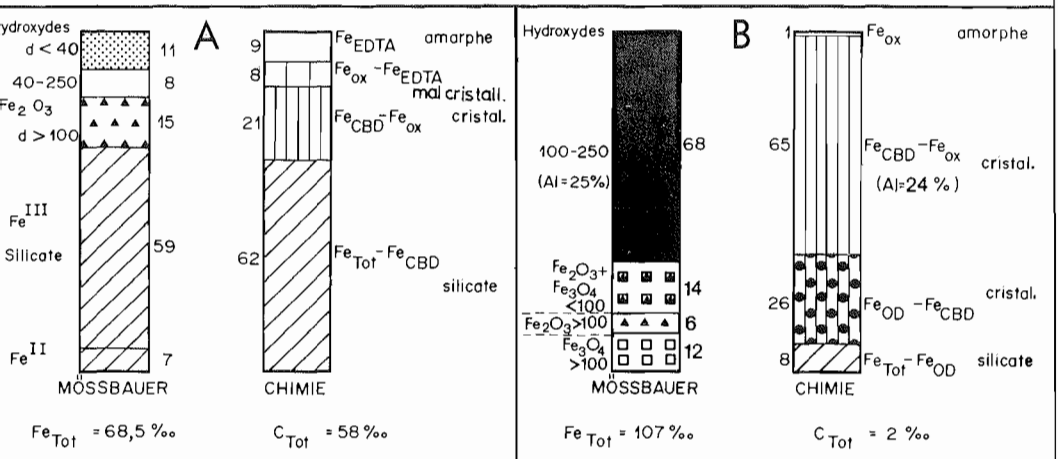
En spectrométrie Mössbauer, l'identification de cette magnétite s'est avérée probante sur les particules séparées magnétiquement après le traitement CBD. Par contre, sur l'échantillon brut, l'identification n'a pu se faire que sur les cristaux les plus gros et au prix d'un comptage prolongé (8 jours), de sorte que le diagnostic Mössbauer affirme une part de 12 % de fer magnétite attribuable aux macrocristaux. Il apparaît en outre une très faible part (6 %) de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (hématite ou maghémite) également macrocristallin. Le troisième compartiment (14 % du fer total) correspondant à des cristaux plus fins ( $< 100\ \text{Å}$ ), ne peut être rigoureusement identifié par spectrométrie Mössbauer. Il peut s'agir soit d'un produit de type  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , soit de magnétite fine. Ce n'est qu'à partir de la comparaison avec le diagnostic chimique qu'il nous est permis de pencher pour la seconde proposition.

En ce qui concerne le compartiment qui apparaît largement majoritaire dans les deux diagnostics, l'accord est très bon entre les deux méthodes, puisque les taux de fer sont très voisins et que les produits reconnus par les réactifs comme du fer oxyde très cristallisé sont identifiés en spectrométrie Mössbauer comme de la goéthite de forte taille ( $d$  compris entre 90 et 250 Å). En outre, il faut noter que la spectrométrie Mössbauer est capable de détecter et d'estimer les substitutions d'éléments dans les oxydes. Dans ce cas précis, elle met en évidence dans la goéthite un taux de

FIGURE II. — *Etats et formes du fer en pour cent du fer total, diagnostiqués en spectrométrie Mössbauer et à l'aide des réactifs chimiques (les tailles des domaines cristallins sont en angströms).*

*States and forms of iron in per cent of total iron, analyzed by Mössbauer spectrometry and chemical extractions (crystallite size in Å).*

FORMES DU FER : RÉACTIFS CHIMIQUES ET SPECTROMÉTRIE MÖSSBAUER.



substitution de 25 %. La méthode chimique permet à ce sujet d'apporter plus de précision : on peut affirmer qu'il s'agit d'une substitution alumineuse dont le taux est mesuré à partir de la différence d'extractibilité de l'aluminium dans les réactifs CBD et oxalate.

En effet, ces deux réactifs extraient généralement les mêmes taux d'aluminium (Al amorphe) mais si les oxydes de fer présentent des substitutions alumineuses, leur dissolution par le CBD induit un supplément d'aluminium extrait dans ce réactif par rapport à l'oxalate. Les teneurs en Fe et Al extraits par les deux réactifs (tableau I) permettent de calculer un taux de substitution molaire de 24 % dans cet échantillon.

Finalement, le seul réel point de désaccord entre les deux diagnostics concerne le fer silicate : la spectrométrie Mössbauer n'en détecte pas, alors que les réactifs estiment qu'il représente 8,5 % du fer total. On peut se demander s'il s'agit de kaolinite ferrifère ou si la gibbsite massivement présente dans l'échantillon ne pourrait pas contenir un peu de fer substitué.

**TABLEAU 1. — Taux d'extraction de Fe et Al dans le CBD et l'oxalate de l'échantillon de sol ferrallitique.**

*Extraction rates of Fe and Al in CBD and oxalate for the ferrallitic soil sample.*

Fe <sub>OX</sub> (‰)	Fe <sub>CBD</sub> (‰)	Al <sub>OX</sub> (‰)	Al <sub>CBD</sub> (‰)
1	70	0,7	11

#### b) Horizon A<sub>2g</sub> d'un sol hydromorphe (figure 2C).

Il s'agit d'un horizon riche en concrétions ferrifères d'un sol lessivé glossique, développé sur des limons d'une terrasse de la Moselle (CAILLER, 1977). La majorité des phyllosilicates de l'échantillon est constituée de chlorites.

Du fer ferreux apparaît dans le diagnostic Mössbauer, à raison de 8 % du fer total : il peut être localisé soit dans les structures te-oc-te des minéraux phylliteux, soit dans l'espace interfoliaire des chlorites, soit encore en surface des hydroxydes cristallisés, sur lesquels il pourrait s'adsorber.

La spectrométrie Mössbauer révèle l'existence d'hydroxydes ferriques, dont les individus de plus grande taille (de 40 à 250 Å) représentent 46 % du fer total, ce qui s'accorde très bien avec le diagnostic chimique des formes cristallines et cryptocristallines des hydroxydes.

La divergence entre les estimations du fer silicate et des hydroxydes amorphes et hyperfins est frappante, mais peut s'expliquer si l'on tient compte de la présence de chlorites essentiellement ferrifères. Sachant que la spectrométrie Mössbauer rend compte de l'environnement atomique immédiat de l'atome fer, il est normal (COEY, 1980) que cette technique réponde « hydroxyde très fin » pour le fer III des feuilletts brucitiques des chlorites. Par contre, le CBD n'accède pas à cette couche interfoliaire, et par conséquent, le fer de cette couche est identifié comme fer silicate.

Ainsi, les deux diagnostics sont justifiables, et il faut remarquer que la spectrométrie Mössbauer peut sans ambiguïté confirmer la présence de fer dans les couches brucitiques des minéraux 2/2.

En résumé, l'accord entre les deux diagnostics est satisfaisant et nous avons pu, en outre, mettre en évidence l'aspect complémentaire des deux techniques.

### 3. MILIEUX ORGANIQUES.

#### a) Ferrihydrate naturelle (figure 2D).

En se référant à SCHWERTMANN et FISCHER (1973), nous appelons ferrihydrate un gel ferrique brun-orangé, prélevé dans un fossé de drainage d'une tourbière acide des Vosges (Belles-Huttes - La Bresse). Les réactifs confirment, *a posteriori*, l'appellation, puisque l'échantillon est intégralement soluble dans l'oxalate ( $Fe_{Total} = Fe_{CBD} = Fe_{ox}$ ).

La spectrométrie Mössbauer s'accorde avec ce diagnostic chimique pour reconnaître le caractère désordonné des produits ferriques de l'échantillon. Apparaissent même deux compartiments remarquablement correspondants.

**b) Fraction argileuse inférieure à 0,1  $\mu\text{m}$  d'un  $B_s$  de podzol (figure 2E).**

Il s'agit d'un horizon  $B_s$  d'un podzol humo-ferrugineux sur grès vosgien (Biffontaine, Vosges), dont on a isolé la phase fine argileuse. Cet échantillon est remarquable par sa richesse en produits allophaniques (BARTOLI *et al.*, 1981). Grâce à une étude Mössbauer particulière (JEANROY *et al.*, 1980) portant sur cet échantillon et sur un produit de synthèse constitué d'imogolite et de ferrihydrite, nous avons pu montrer l'impérative nécessité d'un passage à 4,2° K pour assurer l'estimation du fer silicate dans de tels milieux.

La figure 2E montre une assez bonne correspondance entre les deux diagnostics : le fer silicate, sans être estimé rigoureusement de la même façon, reste dans des ordres de grandeur voisins. L'hématite probablement héritée du grès, semble aussi bien quantifiée par les deux techniques. Son domaine de taille ( $d < 20 \text{ \AA}$ ) peut paraître surprenant : pour concilier l'état de finesse des domaines cristallins et le fait que ce minéral ne soit pas dissous par l'oxalate, on peut avancer l'explication selon laquelle les cristaux d'hématite seraient formés par la coalescence de fines cristallites. Elle présenterait alors un mode de cristallisation germe à germe assez comparable à celui auquel FISCHER et SCHWERTMANN (1975) aboutissent lors des synthèses d'hématite.

Quant à la fraction la moins cristalline, on peut être surpris que la spectrométrie Mössbauer ne distingue qu'une seule phase hydroxyde (65 % du fer total), alors que les tests chimiques révèlent deux états de réactivité. Globalement, toutefois, la comparaison aboutit, là encore, à un accord satisfaisant.

**c) Horizon  $B_h$  de podzol (figure 2F).**

Avec cet échantillon, on aborde véritablement les milieux très organiques, puisqu'il contient 7,3 % de carbone organique pour une teneur en fer total très faible (12 ‰). Il s'agit de l'horizon  $B_h$  d'un podzol à alios humique, prélevé sur les sables de Beauchamp à Villers-Cotterets (ROBIN *et al.*, 1981).

La pauvreté en fer total gêne le diagnostic Mössbauer, qui devient très approximatif. La divergence entre les deux diagnostics est frappante, hormis l'accord sur l'absence de fer oxyde bien cristallisé.

La spectrométrie Mössbauer fait apparaître deux fois plus de fer silicate que les réactifs, tandis qu'à l'inverse, la part du fer amorphe est beaucoup plus importante par voie chimique. On est tenté de rapprocher les deux tendances inverses, et la première question qui paraît s'imposer dans un tel matériau organique est de savoir comment se manifeste, en spectrométrie Mössbauer, le fer séquestré dans des chélates. En effet, l'extraction tétraborate, sensée s'appliquer aux complexes fer-matière organique (BRUCKERT et SOUCHIER, 1975), et que nous avons également pratiquée (JEANROY, 1983) donne le même taux de fer extrait que l'EDTA- $\text{Na}_4$  ( $\text{Fe}_{\text{Tetra}} = 7,4 \text{ ‰}$ , soit 62 % du fer total), alors que sur les échantillons décrits précédemment, le tétraborate s'est avéré totalement inopérant.

Il n'est donc pas douteux que la totalité du fer amorphe extractible par l'EDTA est, ici, complexée organique.

Le problème du fer chélate reste encore peu abordé en spectrométrie Mössbauer. Seuls GOODMAN et CHESCHIRE (1979) montrent que des complexes humo-ferriques synthétiques se manifestent à 80° K, comme un doublet, ce qui fait dire à GOODMAN que « les formes chélatées du fer ferrique, si elles existent dans les sols, doivent probablement donner un signal Mössbauer indiscernable du  $\text{Fe}^{\text{III}}$  substitué dans les silicates » (communication personnelle, 1981). Dans cette hypothèse, il est possible d'attribuer une partie du fer « 2 pics » à 4,2° K, à des complexes fer ferrique-matière organique extractibles par l'EDTA ; le doublet de ces complexes se superposerait à celui du fer-III de réseau silicaté, ce qui expliquerait la surestimation spectrométrique du fer silicate. Par voie de conséquence, l'estimation du fer amorphe par l'EDTA garderait toute sa crédibilité.

Ainsi, avec cet échantillon  $B_h$  représentatif des milieux organo-minéraux les plus humifères, les contradictions entre les deux diagnostics spectrométrique et chimique montrent que l'on atteint les limites de la validité de la méthode comparative lorsque les interactions entre le fer et la matière organique deviennent prépondérantes. En étudiant d'autres horizons  $B_h$ , nous avons vérifié que la divergence due à ce phénomène d'interactions n'était pas exceptionnelle, et qu'elle était d'autant plus marquée que le rapport  $C_{total}/Fe_{total}$  des échantillons était plus élevé.

#### IV. CONCLUSIONS

Au terme de cette confrontation de deux techniques aussi différentes que l'extraction par les réactifs chimiques et la spectrométrie Mössbauer, en vue d'établir un diagnostic des formes du fer dans les sols, il ressort globalement une assez bonne concordance. A partir des échantillons choisis pour l'étude, l'accord entre les deux méthodes est, en fait, d'autant plus satisfaisant que le sol est moins organique et nous devons distinguer, pour conclure, les deux grandes voies de pédogenèse : milieux minéraux et milieux organiques.

##### Dans les milieux minéraux :

1. La convergence des diagnostics pour l'estimation du fer silicate et des oxydes bien cristallisés (oxydes et oxyhydroxydes) assure la validité des réactifs s'appliquant à ces formes (CBD et oxalate).

2. Plutôt que concurrentes, les deux méthodes s'avèrent complémentaires de sorte que leur association affine l'interprétation. L'agradation ferrique des phyllosilicates expansibles des sols hydromorphes en est une illustration.

3. la spectrométrie Mössbauer possède en outre des avantages spécifiques : évaluation du fer ferreux, distinction entre oxydes et oxyhydroxydes, dimension des domaines cristallins. Ainsi, la méthode spectrométrique définit des degrés de cristallinité du fer oxyde tandis que la chimie évalue plutôt des degrés de réactivité.

Dans les milieux organiques, une part importante du fer est maintenue à l'état amorphe ou d'oxydes mal cristallisés. L'information de la spectrométrie Mössbauer perd en qualité et précision, et devient peu exploitable, surtout parce que le domaine des complexes fer-matière organique est encore peu exploré par cette technique.

L'appréciation de l'état amorphe du fer, qui dans ces milieux, rejoint la notion de fer complexé, semble être plus fiable avec les réactifs chimiques. On dispose d'ailleurs, en science du sol, d'autres agents comme le pyrophosphate et le tétraborate qui complètent utilement le diagnostic chimique en apportant des distinctions à l'intérieur du compartiment « fer amorphe organique ».

Avec l'ensemble de ces réactifs, on dispose d'un outil analytique permettant de suivre la dynamique du fer dans les sols. Un exemple d'application en est d'ailleurs donné (JEANROY *et al.*, 1984) avec le cas des sols brunifiés et podzolisés développés sur roches cristallines.



## SUMMARY

### SOIL IRON FORMS: COMPARISON BETWEEN CHEMICAL METHODS AND MOSSBAUER SPECTROMETRY

*Chemical methods using various extractants are commonly employed to differentiate and determine iron forms in soils. From six soil samples containing more or less organic matter, the chemical determination of iron forms was compared to the diagnostic provided by Mössbauer spectrometry.*

*The chemical determination was obtained from total iron and Fe extractable by three extractants: citrate-bicarbonate-dithionite (Mehra and Jackson, 1960), oxalate buffered at pH 3 (Schwertmann, 1964; McKeague and Day, 1966) and EDTA at pH 10 (Borggaard, 1976; Jeanroy, 1983). Each of the extractants was carried out on separate soil aliquots. Four iron forms could be defined: Fe silicate, well-crystallized oxides, poorly-crystallized oxides and amorphous iron, which respectively correspond to Fe total Fe CBD; Fe CBD-Fe oxalate; Fe oxalate-Fe EDTA; and Fe EDTA.*

*The comparison between the chemical and the Mössbauer diagnostics generally led to a good agreement in the mineral samples which were:*

— *Sample A: the clay fraction of the A<sub>1</sub> horizon of a « sol brun mésotrophe » developed on granite (presence of silicate FeII, hematite and goethite).*

— *Sample B: the B horizon of a « sol ferrallitique » (magnetite and aluminous goethite).*

— *Sample C: the A<sub>2g</sub> horizon of a hydromorphous soil (complementary interpretations of the two methods about interlayered iron of chlorites).*

*In the organic samples, when the ratio of organic matter was not too high, a relatively good agreement was still observed between the two technics (samples D and E which corresponded to natural ferrihydrite and the fine fraction of a B<sub>1</sub> spodic horizon). In the last sample (the B<sub>h</sub> horizon of a podzol), rich in organic carbon and poor in total iron, the estimations of silicate Fe and amorphous iron were very different. The superiority of the chemical method was concluded for the study of the organic iron forms.*

## Bibliographie

- BARIL R. et BITTON G., 1969. — Teneurs élevées de fer libre et identification taxonomique de certains sols du Québec contenant de la magnétite. *Can. J. Soil Sci.*, **49**, 1-9.
- BARTOLI F., JEANROY E., et VEDY J.-C., 1981. — Transfert et redistribution du silicium, du fer et de l'aluminium dans les podzols : rôle des composés organiques et des supports minéraux. In : *C.R. Coll. Intern. C.N.R.S. n° 303* « Migrations organo-minérales dans les sols tempérés », Nancy Sept., 1979, 281-290.
- BORGGGAARD O.-K., 1976. — Selective extraction of amorphous iron oxide by EDTA from a mixture of amorphous iron oxide, goethite and hematite. *J. Soil Science*, **27** (4), 478-486.
- BRUCKERT S., et SOUCHIER B., 1975. — Mise au point d'un test de différenciation des horizons cambiques et spodiques. *C.R. Acad. Sci. Paris*, **230D**, 1361-1364.
- CAILLIER M., 1977. — Etude chronoséquentielle des sols sur terrasses alluviales de la Moselle. Genèse et évolution des sols lessivés glossiques. *Thèse Doct. Spéc.*, Université de Nancy I, 87 p.
- COEY J.-M.-D., 1980. — Clay minerals and their transformations studied with nuclear techniques : the contribution of Mössbauer spectroscopy. *Atomic Energy Review*, **18** (1), 73-124.
- DUCHAUFOR Ph., et SOUCHIER B., 1966. — Note sur une méthode d'extraction combinée de l'aluminium et du fer libres dans les sols. *Science du Sol*, **1**, 17-29.
- FISCHER W.-R., et SCHWERTMANN U., 1975. — The formation of hematite from amorphous iron (III) hydroxide. *Clays and Clay Minerals*, **23**, 33-37.
- GOODMAN B.-A., et CHESCHIRE M.-V., 1979. — A Mössbauer spectroscopic study of the effect of pH on the reaction between iron and humic acid in aqueous media. *The J. Soil Science*, **30**, 85-91.
- JANOT Ch., 1972. — L'effet Mössbauer et ses applications à la physique du solide et à la métallurgie physique. Masson, Paris.
- JEANROY E., 1973. — Analyse totale par spectrométrie d'absorption atomique des roches, sols, minerais, ciments, après fusion au métaborate de strontium. *Analisis*, **2** (10-11), 703-712.
- JEANROY E., 1983. — Diagnostic des formes du fer dans les pédogenèses tempérées. Evaluation par les réactifs chimiques d'extraction et apports de la spectrométrie Mössbauer. *Thèse Doct. Univ., Université de Nancy I*, 169 p.
- JEANROY E., GUILLET B., DELCROIX P., et JANOT Ch., 1980. — Problems in estimation by Mössbauer spectrometry of iron forms in imogolite-like materials. *Abst. IV<sup>e</sup> Meet. Eurp. Clay Group, Freising, FRG*, p. 73.
- JEANROY E., GUILLET B., ORTIZ R., 1984. — Applications pédogénétiques de l'étude des formes du fer par les réactifs : cas des sols brunifiés et podzolisés sur roches cristallines. *Science du sol* (à paraître).
- McKEAGUE J.-A., et DAY J.-H., 1966. — Dithionite and oxalate-extractable Fe and Al as aids in differentiation various classes of soils. *Can. J. Soil. Sci.*, **46**, 13-22.
- MEHRA O.-P., et JACKSON M.-L., 1960. — Iron oxide removal from soils and clays by a dithionite-citrate system buffered with sodium bicarbonate. *Clays Clay Miner.* **7**, 317-327.
- ROBIN A.-M., BRUCKERT S., et DUPUIS Th., 1981. — Genèse et évolution des sols podzolisés sur affleurements sableux du Bassin Parisien : II. Analyse des complexes organo-minéraux. *Science du Sol*, **4**, 331-345.
- SCHWERTMANN U., 1964. — Differenzierung der Eisenoxide des Bodens durch Extraktion mit Ammoniumoxalat-Lösung. *Zeitsch. Pflanzenern. Bodenkd.*, **105**, 195-202.
- SCHWERTMANN U., et FISCHER W.-R., 1973. — Natural amorphous ferric hydroxide. *Geoderma*, **10**, 237-247.
- TAMM O., 1922. — Um best ämning ow de oorganiska komponenterna i markens gelkomplex. *Medd. Statens Skogsförsökst.*, **19**, 385-404.
- TROY J.-P., 1979. — Pédogenèse sur roches charnokitiques en région tropicale humide de montagne dans le Sud de l'Inde. Rôle du milieu. Essai de reconstitution historique. *Thèse de Doct. Etat, Université de Nancy I*, 354 p.