

NOTE SUR UNE METHODE CHIMIQUE D'ÉVALUATION DES SUBSTITUTIONS ALUMINEUSES DANS LES OXYDES ET/OU OXYHYDROXYDES DE FER

B. GUILLET et E. JEANROY

I. INTRODUCTION

Les goethites et hématites alumineuses peuvent être considérées comme les phases cristallines de solutions solides formées entre les isotopes ferriques (goethite et hématite) et alumineux (diaspore et corindon). En réalité, la miscibilité n'est pas totale (PERINET et LAFONT, 1972). Ainsi pour la goethite, la substitution alumineuse atteint 33 % au maximum (THIEL, 1963). Dans la pratique, le diagnostic des substitutions repose sur la diffraction des RX et sur la spectrométrie Mössbauer qui est une technique plus difficile à mettre en œuvre.

Au plan diffractométrique, et pour s'en tenir à la goethite, la position de la raie 111 de diffraction a d'abord (NORRISH et TAYLOR, 1961) et logiquement été retenue puisque les plans (111) prennent en compte les modifications de dimension de la maille, apportées par la présence d'aluminium dont le rayon ionique est inférieur à celui du fer. Récemment, SCHULZE (1984) propose de se référer à l'ensemble des raies 110, 130 et 111, pour calculer le paramètre C de la maille, très bien corrélé aux taux de substitution en Al.

L'application de la spectrométrie Mössbauer est récente et encore peu étendue. C'est en connaissant les valeurs du champ magnétique interne qui apparaît pour des cristallites de taille donnée, au-dessus d'une certaine température, que l'on précise la nature cristallographique des composés ferriques (JANOT et DELCROIX, 1974) et le taux de substitution en Al qui les affecte (JANOT *et al.*, 1971 ; GOLDEN *et al.*, 1979 ; GOODMAN et LEWIS, 1981).

La diffraction des RX n'est pas toujours, dans la pratique, d'une grande utilité, car la dimension des cristallites et le degré d'ordre variables rendent souvent imprécise la détermination des distances réticulaires. La spectrométrie Mössbauer, technique riche en enseignements a, contre elle, l'inconvénient de coûts élevés et ne peut être utilisée en routine. Par contre, les méthodes chimiques, d'un emploi banal, peuvent être d'un grand secours. Ainsi, cette note a pour objectif de montrer que la comparaison des taux de fer et d'aluminium extraits par des réactifs chimiques usuels, peut informer de l'existence de phases ferriques substituées ou non et renseigner sur les taux approchés des substitutions alumineuses.

II. MATERIEL ET METHODES CHIMIQUES

Les extractions chimiques ont été faites sur des horizons de sols d'origine variée. Dans tous les cas, il s'agit d'échantillons d'horizons de sols meubles sauf en ce qui concerne les cuirasses ferrugineuses (VI A et C) et un horizon placique (1974-1) qui sont indurés et consolidés. L'échantillonnage présenté résulte d'un tri effectué à partir de sols analysés en routine au laboratoire.

L'extraction des éléments Fe, Al, Si a été faite par le tampon oxalique à pH 3 (réactif de TAMM) et par le citrate-bicarbonate-dithionite sur des prises de sol indépendantes. Le dosage a été effectué par spectrométrie d'absorption atomique.

III. RESULTATS ET DISCUSSION

Il convient de rappeller (JEANROY *et al.*, 1983, 1984) qu'en ce qui concerne les formes du fer, le tampon oxalique en dissout les formes amorphes ou mal cristallisées. Ce réactif préserve de la dissolution les oxydes et oxyhydroxydes communs tels que l'hématite et la goéthite. Le citrate-bicarbonate-dithionite dissout l'ensemble du fer libre, c'est-à-dire non seulement le fer amorphe et celui des « oxydes » mal cristallisés, mais il dissout aussi les formes cristallines de la goéthite et de l'hématite. La différence de fer extrait par ces deux réactifs équivaut au fer des oxydes et oxyhydroxydes bien cristallisés.

Assez fréquemment, sauf en deux circonstances, le tampon oxalique et le CBD extraient des quantités voisines d'aluminium (JEANROY, 1983 ; JEANROY *et al.*, 1984). Lorsque l'échantillon contient des allophanes et de l'imogolite, le réactif oxalique extrait plus aluminium (et de silice) que le CBD. Ceci caractérise les andosols et certains horizons Bs de sols podzoliques et podzols (BARTOLI *et al.*, 1981 ; JEANROY *et al.*, 1983).

La seconde exception a lieu lorsque l'échantillon contient des oxydes et/ou oxyhydroxydes de fer bien cristallisés substitués par de l'aluminium. Dans ce cas, le CBD met plus d'aluminium en solution que le tampon oxalique puisqu'il dissout, en outre, les formes cristallines du fer contenant de l'aluminium inclus. Comme BIGHAM *et al.* (1978) l'ont pressenti, les substitutions alumineuses d'oxydes ou d'oxyhydroxydes de fer ne sont décelables que par la différence des taux de l'aluminium extrait par les deux réactifs qu'il faut donc employer parallèlement.

Tableau I : Analyse chimique et taux de substitution en aluminium des échantillons sélectionnés.

Chemical analyses and Al-substitution rates of the selected soil samples.

	Réf.	Tampon oxalique			C.B.D.			Taux de substitution (mole) %	Références
		Fe %	Al %	Si %	Fe %	Al %	Si %		
Terra fusca sur calcaire oolithique - Lorraine	1465-2	5,9	4,0	0,4	61,8	11,3	0,5	21	GUILLET (Inédit)
Terra fusca sur calcaire sublithographique - Lorraine	1613-1	1,2	2,5	0,6	31,2	4,0	0,5	10	"
B _t - Sol brun lessivé sur limon - Lorraine	1693-4	4,8	2,6	0,6	64,0	5,8	1,4	10	ROUSSEL (1978)
Argile de B _{2tg} - Sol lessivé glossique - Lorraine	1410-12	1,7	2,9	1,3	51,0	9,3	2,0	21	GUILLET (Inédit)
B _t - Sol fersiallitique lessivé - Tunisie	2045-1	2,2	1,1	0,1	30,0	4,3	0,8	19	SELMI (Inédit)
A ₁ - Ferrisol sur cendres argilisées - Colombie	1562-1	4,8	4,7	0,4	25,2	6,0	0,4	11	FAIVRE (Inédit)
B _t - Ferrisol sur cendres argilisées - Colombie	1562-3	3,3	3,5	0,3	32,0	7,6	0,2	22	"
B _t - Planosol sur cendres argilisées - Colombie	1561-4	3,3	3,2	0,4	35,8	9,8	0,4	29	"
B - Sol fersiallitique à gibbsite - Indes	1298-3	1,0	0,7	0,1	70,0	11,0	0,5	23	JEANROY (1983)
Horizon placique - Sol fersiallitique - Colombie	1974-1	11,6	11,6	3,0	112,0	30,0	1,6	27	GUILLET (Inédit)
Cuirasse nodulaire de Venturosa - Colombie									
- Nodules à hématite prédominante	VI-A	2,7	3,2	1,3	461,8	37,6	19,3	13	GOMEZ (1981)
- Ciment argileux induré à goéthite	VI-C	12,8	14,3	5,4	369,5	96,8	28,9	32	"

Le tableau I rassemble quelques échantillons dans lesquels se manifeste la présence d'« oxydes » de fer cristallisés substitués. Tous présentent de la goéthite décelable en diffraction des RX à laquelle il faut ajouter de l'hématite pour la terra fusca 1465-2, de la magnétite et maghémite pour le sol fersiallitique à gibbsite (1298-3). Les taux de substitution calculés atteignent dans certains échantillons les limites de miscibilité de Al OOH dans la goéthite.

Quatre échantillons ont été soumis à l'analyse spectrométrique Mössbauer qui a confirmé les substitutions. Trois de ces analyses ont été reportées par ailleurs. Il s'agit des terra fusca de Lorraine dont l'une (1465-2) présente de la goéthite et de

l'hématite substituées, l'autre (1613-1) que la goethite (GUILLET *et al.*, 1964). L'horizon B du sol ferrallitique à gibbsite développé sur charnockites aux Indes (1298-3) a fait l'objet d'une analyse détaillée (JEANROY, 1983 ; JEANROY *et al.*, 1983) révélant une substitution alumineuse de goethite égale à 25 %. Le quatrième échantillon est l'argile extraite d'un horizon B2tg d'un sol lessivé glossique polycyclique développé sur des limons coiffant les alluvions de la Moselle et dans lequel CAILLIER (1977) soupçonnait l'existence de goethite alumineuse. La spectrométrie Mössbauer confirme la substitution évaluée à 25 % et donc, là aussi, très proche de l'estimation chimique.

L'échantillon de la cuirasse des Llanos de Colombie séparé entre ses constituants nodulaires à hématite et le ciment indiré à goethite rappelle les conclusions obtenues par NAHON *et al.* (1977) : les substitutions sont plus élevées dans les goethites. Ici, la quantité de silice extraite par le CBD pose problème. Il est peu probable que la métahalloysite, seule phyllite présente, se soit en partie dissoute car les échantillons de Ferrisol en possèdent en abondance sans que la silice soit mieux extraite. Nous pensons que la quasi-totalité de la silice dissoute par le CBD est de la silice colloïdale fixée par adsorption sur les surfaces des cristallites d'oxydes. Elle se met en solution lorsque celles-ci sont dissoutes dans le CBD.

En conclusion, les substitutions alumineuses dans la goethite et l'hématite se produisent surtout mais non exclusivement dans les pédogenèses des climats contrastés ou chauds. Elles peuvent être évaluées simplement en comparant le fer, l'aluminium et le silicium extraits par le tampon oxalique et le citrate-bicarbonate-dithionite. Pratiques systématiquement en parallèle, ces deux extractions peuvent, à moindre frais, venir étayer ou guider les diagnostics classiques basés sur la diffractométrie des RX qui reste indispensable pour identifier les minéraux (Goethite, Hématite, etc...) en présence.

Reçu pour publication : avril 1985

Accepté pour publication : avril 1985

NOTE ON A CHEMICAL METHOD FOR THE EVALUATION OF ALUMINIUM SUBSTITUTED IN THE IRON OXYDES OR/AND OXYHYDROXYDES

The oxalic acid buffered at pH 3 (SCHWERTMANN, 1964) and the citrate-bicarbonate-dithionite (MEHRA et JACKSON, 1960) are usual reagents for the extraction of Fe, Al and Si from soil samples.

Each has a specific effect. It is well known that the difference between Fe extractable by the oxalic buffer and by CBD has to be attributed to the dissolution of well crystallized Fe oxides and oxyhydroxides in the CBD. If these crystals have aluminium substituted in their structures, then the CBD extracts aluminium in greater quantity than does the oxalic buffer. If silica is extracted it the same rate by the two reagents, the comparison of Fe and Al extracted in both reagents appears to be a good criteria for the diagnose of the Al-substitutions. Moreover, it is possible to calculate a substitution rate (mole %) of the total Fe « oxydes ».

Examples taken from terra fuscae, sols lessivés and ferrallitic soils are given in table I. Four of them were analyzed in Mössbauer spectrometry spectrometry that confirmed the substitution rates evaluated by the chemical method.

REMERCIEMENTS

Nous remercions P. FAIVRE et M. SELMI qui nous ont permis de rapporter des résultats inédits de leurs travaux. Nous remercions également C. GOMEZ et M. ROUSSEL, auteurs de mémoires de DEA inédits, dans lesquels nous avons puisé des informations chiffrées.

BIBLIOGRAPHIE

- BARTOLI (F.), JEANROY (E.) et VEDY (J.C.), 1981. — In « Migrations organo-minérales dans les sols tempérés ». Coll. Int. du C.N.R.S., n° 303, Paris, 281-289.
- BIGHAM (J.M.), GOLDEN (D.C.), BOWEN (L.H.), BUOL (S.W.) et WEED (S.B.), 1978. — *Soil Sci. Soc. Amer. J.*, 42 (6), 979-981.
- CAILLIER (M.), 1977. — *Thèse de Doctorat de Spécialité, Université de Nancy I*, 87 p.
- GOLDEN (D.C.), BOWEN (L.H.), WEED (S.B.) et BIGHAM (J.M.), 1979. — *Soil Sci Soc. Amer. J.*, 43, 802-808.
- GOODMAN (B.A.) et LEWIS (D.G.), 1981. — *J. Soil Sci.*, 32 (3), 351-363.
- GUILLET (B.), BURTIN (G.), DELCROIX (P.) et GURY (M.), 1984. — *Pédologie XXXIV*, (3), 301-318.
- JANOT (Ch.) et DELCROIX (P.), 1974. — *Centre de Recherches Archéologiques. Notes et monographies techn.*, 4, 23 p.
- JANOT (Ch.), GIBERT (H.), de GRAMONT (X.) et BIAIS (R.), 1971. — *Bull. Soc. Fr. Minéral. Cristallog.*, 94, 367-380.
- JEANROY (E.), 1983. — *Thèse de Doctorat d'Université, Université de Nancy I*, 157 p.
- JEANROY (E.), GUILLET (B.), DELCROIX (P.) et JANOT (Ch.), 1983. — *Science du Sol*, 3-4, 185-194.
- JEANROY (E.), GUILLET (B.), et ORTIZ (R.), 1984. — *Science du Sol*, 3, 199-211.
- MEHRA (O.P.) et JACKSON (M.L.), 1960. — *Clays and Clay Minerals*, 7, 317-327.
- NAHON (D.), JANOT (Ch.), ARPOFF (A.M.), PAQUET (H.) et TARDY (Y.), 1977. — *Geoderma*, 19, 263-277.
- NORRISH (K.) et TAYLOR (R.M.) 1961. — *J. Soil Sci.*, 12 (2), 294-306.
- PERINET (G.) et LAFONT (R.), 1972. — *C.R. Acad. Sci., Paris*, 275, C, 1021-1024.
- SCHULZE (D.G.), 1984. — *Clays and Clay Minerals*, 32 (1), 36-44.
- SCHWERTMANN (U.), 1964. — *Zeit. Pflanzenerhähr. Bodenk.*, 105, 194-202.
- THIEL (R.), 1963. — *Zeit. Anorg. Allg. Chem.*, 326, 70-78..