

DESORPTION DU PHOSPHORE FIXE SUR DES OXYDES DE FER

B. HOUMANE ⁽¹⁾, T. GALLALI ⁽¹⁾, B. GUILLET ⁽²⁾

RESUME

Les tests de désorption par les réactifs chimiques du P fixé sur des oxydes de fer préalablement synthétisés montrent :

— *Le fluorure d'ammonium 0,5M-pH6 est sans effet sur le phosphore fixé sur les produits ferriques quelle que soit leur cristallinité.*

— *La soude 0,1N s'avère efficace pour la désorption du phosphore. L'extraction n'est pas totale, le phosphore non extrait est occlus et inclus dans les particules ferriques.*

— *Le réactif oxalique pH3 agit comme la soude, mais en plus en dissolvant les oxydes de fer amorphe, il solubilise tout le phosphore associé (occlus et inclus).*

INTRODUCTION

Il est bien connu que les oxydes de fer jouent un rôle efficace dans la rétention du phosphore dans les sols. Si les mécanismes de fixation des anions phosphates et leur incidence sur les propriétés de surface des oxydes ont fait l'objet de plusieurs travaux de recherche (BARROW, 1970 ; HINGSTON et al., 1975 ; PARFITT et al., 1975 ; WANN et UEHARA, 1978), par contre, les tests de désorption par des réactifs chimiques et le contrôle de leur spécificité constituent des recherches encore rares.

Dans une étude récente sur le fractionnement du phosphore des sols rouges fersiallitiques (HOUMANE, 1983), nous sommes arrivés, en utilisant la séquence d'extraction de CHANG et JACKSON (1957), à la conviction que la soude pouvait désorber le phosphore fixé sur les oxydes de fer. L'acide oxalique-oxalate d'ammonium-pH3 agirait de même, mais en plus en provoquant la dissolution de très fines particules d'oxydes amorphes ou très mal cristallisés (JEANROY et al., 1983) solubiliserait du phosphore associé. Quant au fluorure d'ammonium-pH6 préconisé par CHANG et JACKSON pour l'évaluation du P lié à l'aluminium, on peut se demander, en constatant son action mal définie dans les sols, s'il peut entraîner du phosphore lié au fer.

Le présent article livre les résultats de la confrontation de trois réactifs chimiques et du contrôle de leur spécificité pour la désorption du phosphore des oxydes de fer. La fixation des anions phosphatés est réalisée expérimentalement sur deux oxydes de fer préalablement synthétisés. Les extractions par NH_4F pH6, NaOH 0,1 N, sont pratiquées comme dans la méthode de CHANG et JACKSON (1957). L'extraction par le tampon oxalique dit réactif de TAMM est faite selon le protocole de SCHWERTMANN (1964).

(1) Laboratoire de Pédologie, Département des Sciences de la Terre, Faculté des Sciences de Tunis - Tunis - 1060 Tunisie.

(2) Centre de Pédologie Biologique - CNRS - B.P. 5, - 54500 Vandœuvre-lès-Nancy (France).

I. MATERIELS ET METHODES

A) Les produits ferriques

1. Synthèse et conditionnement

Les matériaux ferriques ont été synthétisés selon les protocoles décrits par ATKINSON et al. (1968 a), MURPHY et al. (1975), à partir d'une solution de nitrate ferrique 0,05 M. Deux aliquotes destinées à la synthèse de la goëthite et de l'hydroxyde de fer amorphe sont laissées au repos respectivement pendant 12 minutes et 50 heures (temps de nucléation) à température ambiante.

— GOETHITE

Pour 100 ml de la solution ferrique, on ajoute 100 ml de NaOH 2,5 N préalablement chauffé à 45°C. Après vive agitation, la suspension ferrique (pH = 12) est portée à l'étuve (60°C) pendant 4 jours et agitée toutes les 12 heures. La suspension initialement brune vire rapidement à l'ocre jaune caractéristique de la goëthite.

— HYDROXYDE FERRIQUE AMORPHE

A 100 ml de la solution ferrique sont ajoutés 60 ml de NaOH 2,5 N (45°C). Les conditions expérimentales sont identiques à celles de la goëthite. La suspension finale présente une couleur brun-rouge.

Les deux suspensions sont centrifugées, lavées et dialysées. Les produits obtenus, séchés à 40°C et broyés finement, serviront pour les expériences d'adsorption-désorption du phosphore.

2. Caractéristiques cristallographiques

LA GOETHITE :

Au microscope électronique à transmission, la goëthite se présente sous la forme de cristaux aciculaires enchevêtrés (figure 1). La cristallinité et la pureté du produit sont attestées en diffraction des R.X. (tableau I) par spectrométrie infra-rouge et par la faible solubilité de la goëthite dans l'oxalate ($Fe_o/Fe_t = 0,7\%$).

L'HYDROXYDE FERRIQUE AMORPHE :

Très soluble dans l'oxalate ($Fe_o/Fe_t = 52\%$), le produit amorphe se présente au M.E.T. comme un agglomérat de particules très fines avec une microporosité importante (P II, figure 1). Son diagramme rayon X et les spectres infra-rouge révèlent toutefois l'existence d'un peu de goëthite (4%).

Les surfaces spécifiques mesurées par adsorption d'azote (B.E.T.) confirment parfaitement les divergences entre le produit ferrique amorphe de grande surface spécifique (287 m²/g) et les cristaux de goëthite (49,1 m²/g).

Tableau I : Caractères cristallographiques de l'hydroxyde ferrique amorphe et de la goëthite (θ est l'angle à mi-hauteur de la raie 130 de diffraction (2.686 Å) — K = indice de permettant de comparer, par pesée des surfaces, les bandes d'adsorption à 890 cm⁻¹ de la goëthite (indice K arbitraire = 1) et de l'hydroxyde ferrique amorphe. Fe_o = Fer extrait par l'oxalate ; Fe_t = Fer total.

Cristallochemical characteristics of the amorphous ferric hydroxide and of the goëthite.

	Couleur (Code Munsell)	Images M.E.T.	Surface spécifique m ² /g	R.X. θ (Å)	I.R. K à 890 cm ⁻¹	Fe_o/Fe_t
Hydroxyde ferrique amorphe	10 R 3/3	Très fines particules agglomérées	287,5	-	0,04	0,52
Goëthite	10 YR 5/8	Cristaux aciculaires enchevêtrés	49,5	0,9	1	0,007

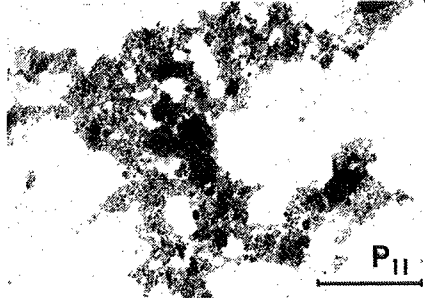
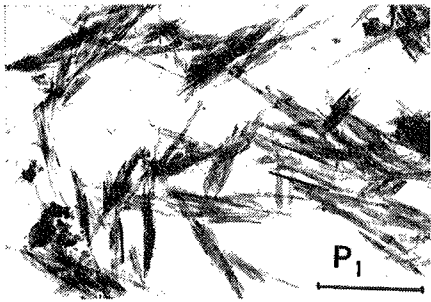


Figure 1 : Images au microscope électronique à transmission des produits ferriques de synthèse (P I = goëthite ; P II = hydroxyde ferrique amorphe. La barre vaut un micron).

Micrographs of ferric oxides (P I = Gæthite ; P II = amorphous ferric hydroxide. Mark is one micrmon).

3. Mesure du point isoélectrique des produits

La détermination du point isoélectrique (P.I.E.) des produits ferriques par la méthode de titrage potentiométrique (PARKS et BRUYN, 1962 ; ATKINSON et al., 1968 b ; GAST, 1977) donne pour la goëthite un point isoélectrique de 7 et pour l'hydroxyde de fer amorphe une valeur de 8,2 (figure 2).

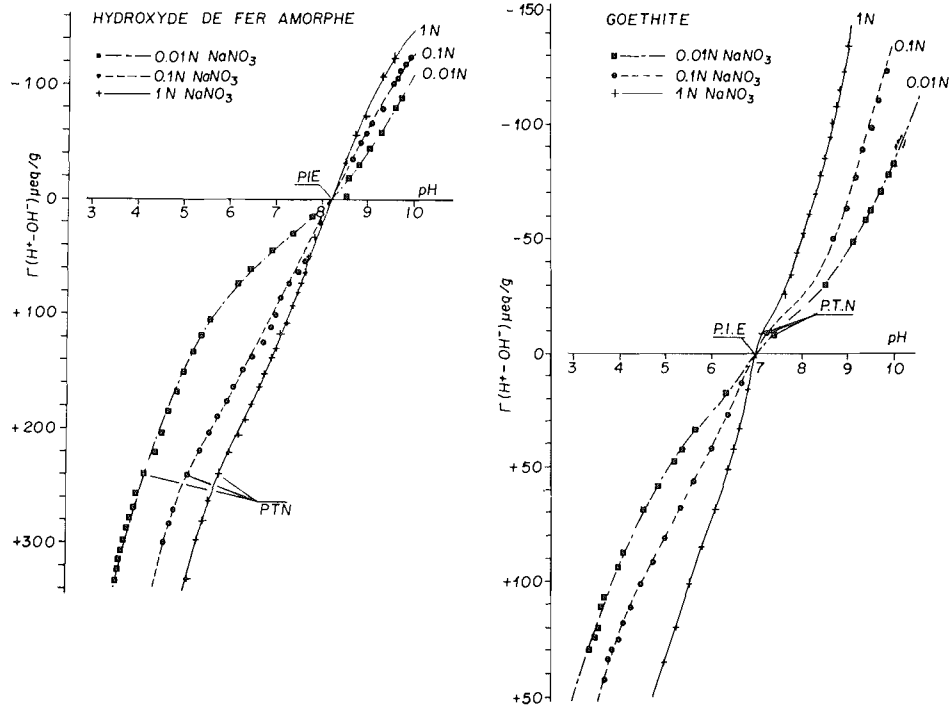


Figure 2 : Densité d'adsorption des protons et des ions hydroxyles en fonction du pH (P.I.E. = point isoélectrique ; P.T.N. = point de titrage nul).

Adsorption density of protons and hydroxyl ions in function of pH (P.I.E. = isoelectric point ; P.T.N. = zero point of titration).

Au pH du point isoélectrique, les densités d'adsorption des ions H^+ et OH^- déterminant le potentiel (I.D.P.) sont égales. Pour tout pH inférieur au pH du P.I.E., les oxydes au sens large adsorbent préférentiellement des protons, de sorte que leur charge est positive. Pour tout pH situé au-dessus du P.I.E., les oxydes portent globalement des charges négatives.

B) Fixation du phosphore

La fixation des anions phosphates sur les oxydes de fer synthétisés est réalisée à pH6, sous une force ionique 0,1N ($NaNO_3$) et avec trois concentrations différentes de solutions phosphoriques. 200 mg de chaque produit ferrique sont placées dans 25 ml d'une solution d'électrolyte indifférent $NaNO_3$ (0,2 N). Le pH de chacune des suspensions est ramené à un pH voisin de 6 en ajoutant un volume déterminé (titrage potentiométrique) de soude ou d'acide.

On ajoute de la soude lorsque le pH du point de titrage nul (P.T.N.) est inférieur au pH6 choisi (Hydroxyde). Dans le cas contraire, c'est l'acide qui est ajouté (Goëthite). Rappelons (GAST, 1977) que le point de titrage nul est le pH spontané d'équilibre de la suspension d'oxyde dans le milieu de force ionique considéré.

Le volume des suspensions est complété à 50 ml par de l'eau distillée, de sorte que la force ionique finale soit 0,1 N et le pH 6. Après agitation d'une nuit, le pH noté sera le pH de neutralisation des solutions phosphoriques.

Les solutions d'acide phosphorique de concentrations différentes sont amenées avec de la soude 0,1 N au même pH que la suspension ferrique considérée et sous une même force ionique (0,1 N). On réalise le mélange suspension - solution phosphorique (200 mg d'oxyde, 100 ml de solution phosphorique) à $pH\ 6 \pm 0,02$. On laisse s'établir l'équilibre pendant 4 jours et l'on mesure le pH de la suspension. Après centrifugation et filtration, sur une aliquote du surnageant on dose le phosphore resté en solution par colorimétrie.

Les culots lavés par des solutions de $NaNO_3$ (0,01 N) et séchés à l'air serviront pour une étude à l'infra-rouge et pour les expériences d'extraction du phosphore fixé.

C) Extraction du phosphore

Les extractions du phosphore sont effectuées par agitation à 20°C de 100 mg d'échantillons dans 20 ml de réactif.

Les réactifs chimiques utilisés sont :

- le fluorure d'ammonium 0,5 M à pH 6 pendant 1 heure ;
- la soude 0,1 N durant 17 heures d'agitation ;
- l'acide oxalique-oxalate d'ammonium pH3 par agitation durant 4 heures à l'obscurité.

Le phosphore des extraits est dosé par colorimétrie du complexe phospho-vanado-molybdate à 4300 Å. Pour les extraits oxaliques, une minéralisation par $HClO_4$ a été nécessaire au préalable pour détruire l'anion organique. Les résidus d'extractions serviront à l'étude infra-rouge.

Remarque : Dans l'exposé des résultats, on utilisera le terme d'oxyde de fer, qui sera considéré dans son sens large = il s'agit de l'hydroxyde amorphe ou l'oxyhydroxyde (Goëthite).

II. RESULTATS ET DISCUSSIONS

A) Fixation du phosphore

La fixation contrôlée (pH voisin de 6, $NaNO_3$ 0,1 N) du phosphore sur l'hydroxyde ferrique amorphe et sur la goëthite livre les résultats présentés sur le tableau II.

Tableau II : Fixation du phosphore sur l'hydroxyde ferrique amorphe et sur la goëthite. Variations du pH.

Phosphorus fixation on the amorphous ferric hydroxide and on goëthite. pH variations.

		Concentration en P de la solution initiale $\mu\text{mole/litre}$	P fixé par gramme		Variation du pH	
			μmole	mg	pH initial	pH à l'équilibre
Hydroxyde ferrique amorphe	H ₁	562,5	279,5	8,66	6,07	6,87
	H ₂	375	186	5,76	6,02	6,73
	H ₃	187,5	93	2,88	5,98	6,84
Goëthite	G ₁	562,5	125	3,87	6,07	6,77
	G ₂	375	121	3,75	6,02	6,56
	G ₃	187,5	17	0,30	5,97	6,45

Pour des concentrations en phosphore initiales identiques, le produit amorphe fixe de plus fortes quantités de phosphore que la goëthite. Ceci est conforme aux différences des surfaces présentées par les deux produits ferriques.

L'hydroxyde de fer amorphe, doté d'une grande surface spécifique, devrait pouvoir fixer bien plus de phosphore que celui mesuré (280 μ moles P/g). Des tests d'adsorption d'ions sur des produits analogues donnent des valeurs comprises entre 500 μ moles P/g (RYDEN et al., 1977). En réalité, comme nous ne nous sommes pas fixé comme objectif la construction d'isothermes, le palier de saturation n'a pas été atteint avec la solution de phosphore la plus concentrée.

La goëthite bien cristallisée offre par contre une plus faible surface spécifique. La saturation des sites d'adsorption est réalisée pour des quantités en phosphore de l'ordre de 120 μ moles P/g. Les résultats enregistrés sont comparables aux valeurs présentées par RYDEN et al. (1977), mais supérieurs à ceux décrits (80 μ moles P/g) chez HINGSTON et al. (1972).

Comme l'indique le tableau II, le pH des suspensions mesuré à l'équilibre est supérieur au pH de départ. Les faits observés témoignent d'une libération d'ions hydroxydes au cours des phénomènes de fixation. Les ions phosphates se fixent sur les surfaces en échange des ions —OH —OH_2^+ appartenant à la sphère de coordination du fer (HINGSTON et al., 1974 ; BOWDEN et al., 1980). Les atomes d'oxygène des ions phosphates deviennent les nouveaux coordinats ou ligands.

Nous pouvons, à l'aide d'un schéma (figure 3) inspiré de HINGSTON et al. (1972), tenter d'expliquer les mécanismes en cause. Au départ, dans la suspension initiale à pH voisin de 6, les oxydes sont positifs. La charge de surface (2 +) comptabilise le nombre de protons ajoutés. Cette charge est compensée de façon équivalente par des anions [2 NO_3^-] localisés à l'extérieur du plan portant la charge, dans la couche diffuse où ils sont considérés comme échangeables. En ajoutant du phosphore à la suspension, certains anions phosphates s'adsorbent spécifiquement par échange de coordinat. On assiste à un déplacement d'ions OH^- et d' H_2O expulsés dans la solution. Le pH augmente. Par adsorption d'anions, la surface devient moins positive, à tel point que nous lui avons intentionnellement donné, sur le schéma de la figure 3, une charge négative. Ceci illustre le fait bien connu que toute fixation spécifique d'anions abaisse le pH du point isoélectrique de l'oxyde (WANN et UEHARA, 1978 ; LAVARDIERE, 1982) que l'on nomme alors point de charge nulle.

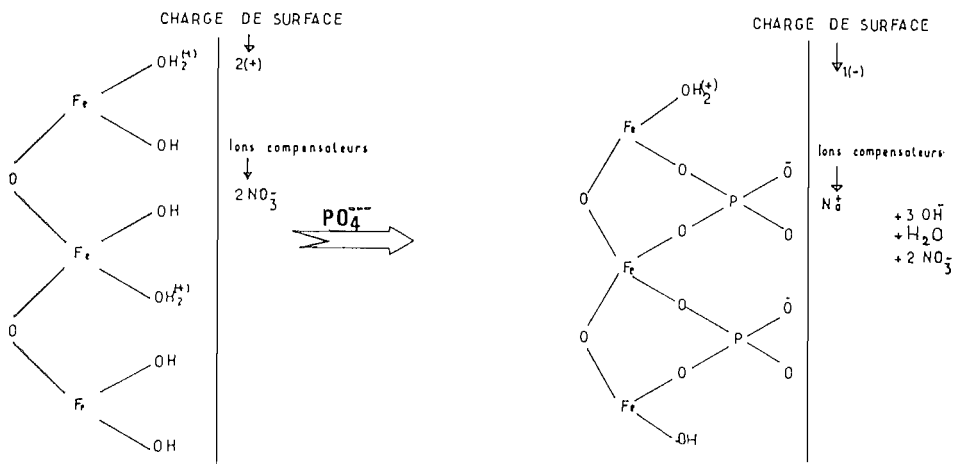


Figure 3 : Représentation schématique des mécanismes d'adsorption du phosphore et de ses conséquences sur les charges de surface.

Schematic representation of the mechanisms of the P adsorption and their consequences on the surface charges.

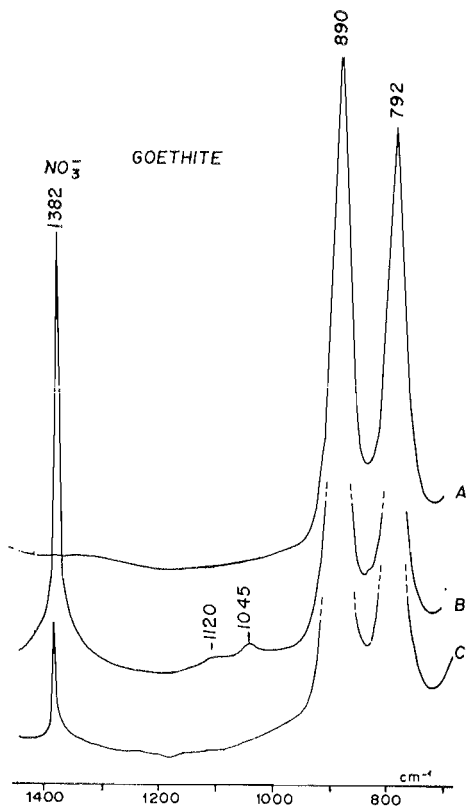


Figure 4 : Spectres IR de la Goëthite (1 mg dans 200 mg KBr : A = Goëthite seule ; B = Goëthite G₂ ayant fixé 121 μ mole P/g ; C = Goëthite G₂ après désorption du phosphore par NaOH 0,1 N).

IR spectra of the Goëthite.

L'étude des spectres infra-rouge de la goëthite bien cristallisée montre, après adsorption du phosphore : l'apparition d'une série de bandes entre 1040 et 1400 cm^{-1} qui s'accompagne d'une légère diminution des bandes de vibrations de déformation des OH de la goëthite (890 et 792 cm^{-1}). La fixation des ions phosphates est marquée par une bande à 1045 cm^{-1} et un épaulement à 1120 cm^{-1} (figure 4). La bande très située à 1382 cm^{-1} appartient aux ions nitrates.

En rapprochant ces caractéristiques spectrales des données d'ATKINSON et al. (1973), PARFITT et al. (1975, 1977), nous concluons que ce sont principalement les ions PO_4^{3-} qui sont adsorbés sur les surfaces de la goëthite et non H_2PO_4^- . Le mécanisme de fixation concernerait deux atomes de fer, et avec PARFITT (1978) on peut parler d'une fixation binucléaire dont la figure 3 donne une illustration.

B) Extraction du phosphore

Le tableau III mentionne le phosphore extrait en pour cent du phosphore fixé sur les oxydes de fer et permet de comparer l'action des réactifs chimiques employés.

Tableau III : Extraction du phosphore fixé sur l'hydroxyde ferrique amorphe et la goëthite par le NH_4F , NaOH et le réactif oxalique.

Extraction of phosphorus fixated on the amorphous ferric hydroxide and on goëthite.

	P fixé	NH_4F	NaOH		Ac. oxalique + oxalate NH_4		p ext.
			mg/g	%	mg/g	%	
Hydroxyde ferrique amorphe	H ₁	8,66	0,00	-	-	-	-
	H ₂	5,76	-	4,54	79	-	79
	H ₃	2,88	-	-	-	2,57	89,5
Goëthite	G ₁	3,87	0,00	-	-	-	-
	G ₂	3,75	-	2,50	66	-	66
	G ₃	0,30	-	-	-	0,21	67

1. Extraction au fluorure d'ammonium 0,5 M-pH6

Ce réactif est habituellement réservé pour extraire le phosphore lié à l'aluminium. On sait, par les travaux de HANOTIAUX (1966) et CONESA (1969), que ce réactif extrait peu de phosphore des phosphates ferriques. Dans notre étude, l'application de ce même réactif à pH 6 n'a provoqué aucune libération significative d'anions phosphates. Ceci confirme parfaitement les observations de CABRERA et al. (1981) et nous permet d'affirmer que le fluorure d'ammonium 0,5 M et à pH 6 est sans effet sur le phosphore fixé sur les produits ferriques, quelle que soit leur cristallinité.

2. Extraction soude 0,1 N

L'emploi de la soude préconisé dans la série d'extraction de CHANG et JACKSON (1957) s'avère efficace pour la désorption du phosphore des oxydes de fer. Les spectres infra-rouge de la goëthite après extraction du phosphore illustrent clairement l'action du réactif alcalin (figure 4) : la bande à 1045 cm^{-1} a disparu. L'augmentation du pH des suspensions ferriques favorise bien la libération des ions phosphates, mais n'entraîne pas leur désorption totale. Il est vraisemblable que la fraction non extraite correspond à du phosphore énergiquement retenu. Il pourrait s'agir de phosphore occlus et inclus dans les composés ferriques. Ces formes ne deviendraient extractibles que si l'on provoquait la dissolution des oxydes de fer, par du dithionite par exemple.

En conclusion, la soude 0,1 N paraît bien adaptée à l'extraction de la majorité du phosphore fixé sur les produits ferriques. Les causes de la désorption ne sont pas bien connues. On peut penser qu'il y a de nouveau échange de ligands entre les hydroxyles apportés et les anciens phosphates fixés. Cet échange serait d'autant plus facilité qu'en milieu alcalin les surfaces deviennent négatives (figure 2) par déprotonation des $-\text{OH}$.

3. Extraction par le réactif oxalique à pH3

L'acide oxalique-oxalate d'ammonium solubilise la quasi-totalité du P fixé sur l'hydroxyde de fer amorphe (90 %) et environ les deux tiers du phosphore adsorbé sur la goëthite.

En ce qui concerne l'hydroxyde ferrique, on doit noter que le taux d'extraction par l'oxalate dépasse le taux d'extraction par la soude. En dissolvant des particules amorphes et très mal cristallisées (SCHWERTMANN, 1973), le réactif oxalique libère le phosphore adsorbé sur les surfaces des particules, mais aussi celui qui est piégé (occlus) dans les fins micropores des produits mal cristallisés.

Sur la goëthite bien cristallisée, le réactif a un rendement d'extraction comparable à celui de la soude 0,1 N. Les deux tiers du phosphore fixé sont extraits. Cette similitude d'extraction suggère que le tampon oxalique agit surtout sur le phosphore fixé sur les surfaces des cristaux de goëthite. Comme l'oxalate se fixe aussi de façon binucléaire sur les oxydes (PARFITT et al., 1977), on doit penser que le réactif oxalique sous sa force ionique (0,2 M/L) s'échange avec les ions phosphates qui sont ainsi déplacés.

La désorption n'est pas totale, notamment dans le cas de la goëthite bien cristallisée. Plusieurs causes expliquent sans doute le phénomène, mais la plus probable serait de considérer que le phosphore non extrait est en majorité du phosphore occlus. En effet, au cours de l'expérience d'adsorption et de la phase de séchage des matériaux, il peut y avoir eu piégeage du phosphore entre les cristallites élémentaires composant les baguettes de goëthite ou à l'intérieur des tunnels structuraux qui sont parallèles à l'axe C de la maille et parallèles à la plus grande dimension des baguettes. Il est permis de penser que si des ions phosphates ont diffusé dans les tunnels structuraux, une partie a pu se substituer aux groupements OH des structures. Le phosphore ainsi inclus deviendrait très difficilement extractible, sauf si l'on dissout les cristallites par la dithionite.

CONCLUSIONS

L'étude expérimentale d'adsorption-désorption des anions phosphate sur les oxydes de fer montre :

- 1 — La fixation du phosphore sur les oxydes de fer dépend de leurs propriétés cristallographiques. L'état de cristallinité des oxydes contrôle le niveau de rétention des ions phosphates. Un hydroxyde de fer *amorphe*, doté d'une grande surface spécifique (287 m²/g) et d'une microporosité importante, fixe bien plus de phosphore qu'un oxyhydroxyde *bien cristallisé*, comme la goëthite (49 m²/g). L'association fer-phosphore obéit à deux mécanismes : *l'adsorption* sur les surfaces (chimisorption) et *l'inclusion* (substitution anionique); *occlusion* (diffusion et insertion entre les plans structuraux des cristallites) dans les particules ferriques soit amorphes, soit bien cristallisées.
- 2 — L'emploi de réactifs chimiques d'extraction permettrait d'évaluer les différentes formes du phosphore fixées sur les oxydes de fer :
 - La soude 0,1 N, préconisée dans la série de CHANG-JACKSON (1957), est bien adaptée à l'extraction du phosphore adsorbé sur les oxyhydroxydes de fer.

- L'acide oxalique-oxalate d'ammonium-pH 3 agirait comme la soude (P adsorbé), mais en plus, en dissolvant les oxydes de fer amorphes et mal cristallisés, il solubilise le phosphore occlus et inclus.

Reçu pour publication : juillet 1985

Accepté pour publication : novembre 1985

REMERCIEMENTS

Nous remercions E. JEANROY pour son aide lors de la synthèse des oxydes de fer et F. BARTOLI qui a produit et interprété les spectres infra-rouge.

DESORPTION OF PHOSPHORUS FIXATED ON IRON OXIDES

In attempt to study the effect of chemical reagent in the desorption of adsorbed phosphorus in synthetic iron oxides, experiments were conducted using both goethite and amorphous iron hydroxide as adsorbents. The effect of NH_4F 0,5 M - pH 6, NaOH 0,1 N and oxalate - pH 3 in the desorption of P was examined.

1 - SYNTHETIC IRON OXIDES

The ferric components was prepared by the method described by ATKINSON et al. (1968 a), MURPHY et al. (1975). Cristalchemical properties are given in table I. X-Ray diffraction and I.R spectra showed that both oxides have a high purity, although the amorphous hydroxide contain a little proportion of goethite (4%). Electron micrographs (figure 1) showed that goethite is made up of acicular crystals, whereas amorphous iron hydroxide seems to consist of small particles with a high micro-porosity. The specific surface detected by B.E.T. method and the test of solubility of both oxides corroborated the divergence between well-cristallized goethite and amorphous hydroxide. The pH of I.E.P. (isoelectric point, figure 2) determined by a potentiometric titration (ATKINSON et al., 1968 b; GAST, 1977) is equal 7 for goethite and 8.2 for amorphous product. On the acid side of the I.E.P., H^+ is adsorbed, the surface will have a net positive charge thus providing more sites for anion adsorption.

2 - PHOSPHORUS ADSORPTION

Phosphate adsorption by iron oxides is determined by shaking the iron components with phosphate solution in an indifferent electrolyte (NaNO_3 0,1 N) at pH6, for 4 days.

The amount of P adsorbed and the initial and final pH of suspension are measured and reported in table II. The results showed that amorphous iron hydroxide with a big specific surface (287 m^2/g) held more phosphorus than well-cristallized goethite (49,1 m^2/g). The cristallinity of iron is important in controlling the amount of phosphate adsorbed.

The pH variations would result from the exchange between $-\text{OH}$ and OH_2^+ groups coordinated to Fe atoms and anions phosphate present in solution. According to HINGSTON et al. (1972), an example of a possible reaction is shown schematically in figure 3.

Study of I.R. spectra of goethite (figure 4) showed a difference between the spectra of goethite (A) and phosphated goethite (B). The difference appeared in a region of 1000 and 1200 cm where there two shoulders or peaks corresponding to P-O stretching vibrations. According to the results obtained by PARFITT (1978) we suggest that PO_4^{3-} adsorbed and form a bridging binuclear surface complex (figure 3).

3 - PHOSPHORUS DESORPTION FROM IRON OXIDES

Table III mentions the pourcentage of phosphorus extracted out of that adsorbed in iron oxides and allows us to compare the action of chemical reagent used.

a - Extraction with ammonium fluoride 0.5 M - pH 6 :

This reagent application has yielded non significant liberation of phosphate anions. Ammonium fluoride is without effect on phosphorus adsorbed in ferric products what ever their cristallinity is.

b - Extraction with NaOH 0.1 N :

NaOH 0.1 N use prouve to be efficient for P desorption form iron oxides. I.R spectra clearly illustrate the effect of alcalin reagent (figure 4). The 1045 cm^{-1} peak has disappeared. Because phosphorus liberation is not complete phosphate anions remain therefore trapped in ferric components. This would be occluded and included phosphorus which become extractable only if iron oxides are dissolved with dithionite for example.

c - Extraction with Oxalic reagent pH 3 :

With well cristallized goëthite, the rate of extractable phosphorus is comparable to that of 0.1 N NaOH. This similitary suggests that oxalic reagent is most active on adsorbed phosphorus in goëthite crystals. The remaining phosphorus would correspond to phosphate anions which might have been inserted between the elementary goëthite crystals and diffused in the structural tunnels. Being thus included phosphorus is extractable only when crystals are dissolved by dithionite.

As for amorphous iron oxide, th extraction rate with oxalate is superior to that of 0.1 N NaOH. When dissolving amorphous and badly cristallized particles (SCHWERTMANN, 1964). The oxalate reagent liberates adsorbed phosphorus and also the one trapped within micropores of badly cristallized products.

BIBLIOGRAPHIE

- ATKINSON (R.J.), POSNER (A.M.), QUIRK (J.P.), 1968 a. — Cristal nucleation in Fe (III) solutions and hydroxide gels. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 30, 2371-2381.
- ATKINSON (R.J.), POSNER (A.M.), QUIRK (J.P.), 1968 b. — Oxid-aqueous electrolyte interface. *J. Phys. Chem.*, 71 (3), 550-558.
- ATKINSON (R.J.), PARFITT (R.L.) et SMART (R.C.), 1973. — Infra-red study of phosphate adsorption on goëthite. *J. Chem. Soc. Faraday I*, 70, 1472-1479.
- BARROW (N.J.), 1970. — Comparison of the adsorption of molybdate, sulfate, phosphate in soils. *Soil Science*, 109, 282-288.
- BOWDEN (J.M.), POSNER (A.M.) et QUIRK (J.P.), 1980. — Adsorption and charging phenomena in variable charge soils. In : « *Soils with variable charge* ». B.K.G. Theng ed., New Zeland Soc. Soil Sci., Lower Hutt, 9, 147-165.
- CABRERA (F.), DE ARAMBARRI (P.), MADRID (L.) et TOCA (C.G.), 1981. — Desorption of phosphate from iron oxides in relation to equilibrium pH and porosity. *Geoderma*, 26, 203-216.
- CHANG (S.S.) et JACKSON (M.L.), 1957. — Fractionation of soil phosphorus. *J. Soil Sci.*, 8 (2), 133-144.
- CONESA (A.P.), 1969. — Etude des formes du phosphore du sol par la méthode Chang et Jackson. *Science du Sol*, 1, 15-23.
- GAST (R.G.), 1977. — Surface and colloid chemistry. In : *Minerals in soil environments*. Dixon et Weed eds. Soil Sci. Soc. Amer. Publ., 2, 27-73.
- HANOTIAUX (G.), 1966. — Etude de la dynamique du phosphore du sol par la méthode de fractionnement. *Int. Soc. Sci. Soil Chem. Fertil.*, 160-174.
- HINGSTON (F.J.), POSNER (A.M.) et QUIRK (J.P.), 1972. — Anion adsorption by goëthite and gibbsite. I. The role of the protonic determining adsorption envelopes. *J. Soil Science*, 23, 177-193.
- HINGSTON (F.J.), POSNER (A.M.) et QUIRK (J.P.), 1974. — Anion adsorption by goëthite and gibbsite. I. Desorption of anions from hydrous oxide surfaces. *J. Soil Science*, 25, 16-26.
- HOUMANE (B.), 1983. — Etude analytique et expérimentale des relations phosphore-oxyhydroxydes ferriques dans quelques sols calcimagnésiques de Tunisie. *Thèse Doct. Spéc., Univ. Nancy I*, 83 p.
- JEANROY (E.), GUILLET (B.), DELCROIX (P.) et JANOT (Ch.), 1983. — Les formes du fer dans les sols : confrontation des méthodes chimiques avec la spectrométrie Mössbauer. *Science du Sol*, 3-4, 185-194.

- LAVERDIERE (M.R.), 1982. — Effect of phosphate additions on the charge properties of a podzolic B horizon. *Can J. Soil Science*, 62, 519-525.
- MURPHY (P.J.), POSNER (A.M.) et QUIRK (J.P.), 1976. — Characterization of partially neutralized ferric nitrate solutions. *J. Colloid & Interface Sci.*, 56 (2), 270-283.
- PARFITT (R.L.), 1978. — Anion adsorption by soils and soil materials. *Adv. Agronomy*, 30 (1), 1-49.
- PARFITT (R.L.), ATKINSON (R.J.) et SMART (R.C.), 1975. — The mechanism of phosphate fixation by iron oxides. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 39, 837-841.
- PARFITT (R.L.), FRASER (A.R.) et FARMER (V.C.), 1977. — Adsorption on hydrous oxides. III. Fulvic acid and humic acid on goethite, gibbsite and imogolite. *J. Soil Science*, 28, 289-296.
- PARFITT (R.L.) et RUSSELL (J.D.), 1977. — Adsorption on hydrous oxides. IV. Mechanisms of adsorption of various ions on goethite. *J. Soil Science*, 28 (2), 297-305.
- PARKS (G.A.) et BRUYN (P.L.), 1962. — The zero point of charge of oxides. *J. Phys. Chem.*, 66, 967-972.
- RYDEN (J.C.), McLAUGHLIN (J.R.) et SYERS (J.K.), 1977. — Mechanisms of phosphate sorption by soils and hydrous ferric oxide gel. *J. Soil Science*, 28 (1), 72-83.
- SCHWERTMANN (U.), 1964. — Differenzierung der Eisenoxide des Bodens durch Extraktion mit Ammonium-oxalat-Lösung. *Zeitsch. Pflanzenern. Bodenkd.*, 105, 194-202.
- SCHWERTMANN (U.), 1973. — Use of oxalate for Fe extraction from soils. *Can. J. Soil Sci.*, 53, 244-246.
- WANN (S.S.) et UEHARA (G.), 1978. — Surface charge manipulation of constant surface potential soil colloids. I. Relation to sorbed phosphorus. *Soil Science Soc. Amer. Proc.*, 42, 565-569.

