

NATURE DES LIAISONS KAOLINITE-OXYDE DE FER AU SEIN DES MICROAGREGATS D'UN SOL FERRALLITIQUE

P. CAMBIER⁽¹⁾, C. PICOT⁽¹⁾

RESUME

Le phénomène de microagrégation dans les sols ferrallitiques et la nature des interactions entre particules essentiellement minérales (kaolinite, hématite, goëthite) sont examinés d'après l'effet de l'application de différents traitements physicochimiques sur la distribution de taille des particules. Les traitements basiques, acides, neutres, réducteurs et différents traitements complexants montrent :

1) *Les interactions ne sont pas réductibles à celles électrostatiques entre particules de charge variable, même si l'on prend en compte la présence de cations de forte charge ;*

2) *Il n'y a pas de relation simple entre dissolution de quelque élément et désagrégation ;*

3) *Il est néanmoins possible de désagréger le matériau ferrallitique en dissolvant uniquement les composés du fer ;*

4) *Les liaisons entre constituants sont rapidement rompues lors de la réaction de chimisorption à leur surface d'acides carboxyliques ou de phosphate.*

Les liaisons sont en conséquence estimées de nature chimique entre les constituants kaolinite et oxydes ferriques cristallisés, plutôt que résultant de l'existence de quelque ciment amorphe.

MOTS-CLES : Agrégation - Kaolinite - Oxyde de fer - Granulométrie - Extraction chimique.

KEY-WORDS : Aggregation - Kaolinite - Iron oxide - Particle Size distribution - Chemical extraction.

INTRODUCTION

L'agrégation, ainsi que les liaisons ou interactions qui sont à l'origine de ce phénomène, sont des sujets régulièrement traités dans des domaines tels que la physicochimie des colloïdes, ou que la physique des sols. Des modèles explicatifs existent, satisfaisants dans les cas simples, qui prennent en compte les interactions électrostatiques (théorie de la double couche), et de type Van der Waals (théorie DLVO, MATIJEVIC, 1973). Dans les cas des sols, il existe certainement un « plus » (BRADFIELD, 1936, cité par QUIRK, 1978) par rapport à ces 2 types d'interactions, et notre ignorance de ce plus se traduit souvent en employant les termes de « ciment », liant, « coating », etc. Beaucoup d'efforts tendent à identifier ces ciments. Un grand nombre de situations dans les sols montrent l'importance de la matière organique, parfois en association avec des cations métalliques. Mais il existe un phénomène d'agrégation, concernant

(1) Station de Science du Sol, INRA, route de Saint-Cyr - 78000 Versailles.

notamment les horizons B des sols ferrallitiques, qui peut être mis en évidence indépendamment de la présence de matière organique (PEDRO et al., 1976 ; AHN, 1979).

Cette microagrégation de constituants minéraux est déterminante vis-à-vis du fonctionnement de nombreux sols tropicaux (CHAUVEL, 1976 ; BUOL et ESWARAN, 1978) et peut a priori jouer un rôle dans les cas qui présentent d'autres phénomènes d'agrégation.

Cependant, certains auteurs trouvent les oxydes ferriques* peu réactifs du point de vue de l'agrégation (DESHPANDE et al., 1968 ; SCHWERTMAN, 1985).

Les études d'associations argile-oxyde synthétiques préparées au laboratoire montrent la réactivité particulière des formes polymérisées de petite taille, chargées positivement (BLACKMORE, 1973 ; RENGASAMY et OADES, 1977, ROBERT et al., 1983). Or les oxydes ferriques dans les sols, particulièrement ceux profondément altérés, se présentent sous forme microcristalline (GALLEZ et al., 1975 ; BIGHAM et al., 1978 ; SCHWERTMANN et KÄMPF, 1985), et leurs charges positives peuvent être inversées, ou diminuées, du fait de la fixation d'anions (DESHPANDE et al., 1964 ; HERBILLON, 1974 ; GREENLAND, 1975 ; SCHWERTMANN et FECHTER, 1982).

Cependant, toujours à propos des sols fortement altérés des régions tropicales, de nombreuses études de systèmes naturels montrent la corrélation entre la présence, la nature, l'évolution des oxydes de fer d'une part, le maintien et l'évolution des propriétés physiques, le fonctionnement du sol d'autre part (CHAUVEL, 1976).

C'est en utilisant un matériau caractéristique des sols étudiés par cet auteur que nous allons tenter de répondre à la question : existe-t-il des interactions entre les oxydes ferriques et l'argile (la kaolinite), qui influent sur les propriétés physiques du sol ?

Comme l'essentiel des propriétés physiques de ce type de sol trouve sa première interprétation à l'échelle micromorphologique, ce sont donc plus précisément la nature d'interactions entre kaolinite et oxydes, et leur rôle vis-à-vis de la stabilité des microagrégats naturels qui sont discutés ci-dessous.

I - ECHANTILLON

Le matériau provient de l'horizon B₂ d'un sol ferrallitique rouge de Casamance (Sénégal). Il présente une structure microagrégée, la kaolinite et les oxydes ferriques formant des agrégats de l'ordre de 100 µm, optiquement isotropes, incluant des quartz (CHAUVEL, 1976). L'étude des constituants et de leurs relations a été poursuivie en utilisant la diffraction X, les techniques de dissolutions chimiques sélectives, les spectroscopies infrarouge, Mössbauer, les analyses thermiques, chimiques, la microscopie électronique, les mesures de surface à l'azote (CAMBIER, 1986).

Un tamisage à sec à 200 µm permet la récupération d'un matériau homogène conservant les microagrégats. Le tableau I résume les caractéristiques essentielles de cet échantillon et de ses constituants.

On peut remarquer la simplicité de la minéralogie : les constituants fins sont la kaolinite, typiquement de taille de l'ordre de 20 × 80 nm) et les oxydes ferriques (de l'ordre de 10 nm). Il n'y a pas de composés de l'aluminium cristallisés, et on ne peut trouver de composés amorphes ou très mal organisés que dans la limite de ce qui est extrait par le réactif Tamm : 0,25 % Al. Le fer « Tamm obscurité », en général assimilé aux composés amorphes et cryptocristallins (SCHWERTMANN, 1973 ; JEANROY et al., 1984) est également très faible : 0,05 %.

* Ce terme est considéré ici au sens large, incluant en particulier les oxyhydroxydes.

LIAISONS KAOLINITE - OXYDE DE FER

Enfin (tableau I) le potassium provient d'un mica que l'on ne met en évidence par diffraction X qu'après concentration dans certaines fractions. La teneur dans Casamance rouge < 200 μm est inférieure à 1 %.

Tableau I : Caractérisation de l'échantillon Casamance rouge < 200 μm .
Characteristics of the sample.

CEC (acétate d'ammonium pH 7)	:	6 meq/100 g	
Ca échangeable (acétate d'ammonium pH 7)	:	0,8 meq/100 g	
Mg échangeable (acétate d'ammonium pH 7)	:	0,5 meq/100 g	
Ca + Mg + Na + K échangeables	:	1,4 meq/100 g	
Al échangeable (2 fois KCl 1 N)	:	1,6 meq/100 g	
<hr/>			
Matière organique	:	0,3 %	
<hr/>			
Analyse chimique totale (%) :		Minéralogie (%)*	
Al 10,7		Kaolinite	50,5
Si 30,5		quartz	41,8
Fe 3,68		oxydes de fer	5,6
Ti 0,89		anatase, rutile	1,5
K 0,08			
			<hr/>
Somme des oxydes + perte au feu à 1100°C : 99,8 %			99,3 %
<hr/>			
Surface BET : 29 m ² (\pm 1) répartis essentiellement sur :			
— la kaolinite : 44 m ² /g kaolinite (\pm 2)			
— les oxydes de fer : (\approx 80 m ² /g)			
<hr/>			
Répartition de Fe :			
55 % d'hématite (\approx 10 \times 20 nm), substituée (8 % Al)			
35 % de goëthite (< 10 nm), substituée, mal cristallisée			
10 % en particules plus fines, plus mal cristallisées, et dans d'autres minéraux : kaolinite (< 0,5 % Fe), FeTiO ₃ (traces)...			

* Déduite d'après l'analyse chimique totale, en supposant la kaolinite de formule idéale, et les oxydes de formule Fe_{1,84}Al_{0,16}O₃.

II - METHODES

Nous reprenons la démarche qui consiste à suivre les modifications de quelques propriétés physiques après applications de différents traitements aux échantillons de sols. Cependant nous ne considérons pas uniquement les traitements « dissolutions spécifiques » de tel constituant, ciment éventuel de l'agrégation, mais nous chercherons à isoler les mécanismes d'action : par exemple, dissolution de tel élément, mais également modifications de charges par le pH, réactions de surface avec telle molécule. Dans cette recherche sur la nature des liaisons, les traitements sont ainsi modulés de façon à rechercher variations, ou seuils, au niveau des propriétés physiques.

Compte-tenu de l'échelle, l'analyse granulométrique est l'outil choisi pour suivre l'évolution des propriétés physiques de l'échantillon.

A) Traitements

Les traitements physicochimiques sont appliqués sur cet échantillon au cours d'une agitation du matériau en suspension dans le rapport solide-solution 1/10 (tableau II).

Les échantillons sont lavés 3 à 5 fois en conditions floculantes (NaNO_3 0,1 M). La centrifugation nécessaire pour séparer solide et solution est très ménagée (2000 tours/mn) et les culots sont ainsi remis facilement en suspension, sans désagrégation intempestive. Ces lavages arrêtent assez rapidement les réactions éventuelles et permettent le recueil de 99 % de la solution d'extraction.

Les traitements « eau » servent de témoins quant à l'effet de ces agressions mécaniques (agitation, lavages) et physicochimiques (lavages avec solution sodique, stabilisation des suspensions). Les traitements « basiques » visent à rendre toutes les charges de surface en suspension de même signe. Les autres traitements soit visent la dissolution d'un élément sans autre effet, soit utilisent des solutions complexantes dont l'efficacité vis-à-vis de la désagrégation est connue (notamment Tamm à l'obscurité) et dont les mécanismes d'action sont discutés ci-dessous.

B) Analyses granulométriques

Des tamisages sous eau des échantillons lavés par NaNO_3 sont effectués et le lavage est poursuivi par dialyse de la suspension tamisée. Cette suspension est enfin amenée à concentration satisfaisante et stabilisée ; c'est-à-dire que la distribution de taille obtenue après le traitement de 2 heures ne doit pas être modifiée pendant

Tableau II : Traitements physicochimiques (suspension 1/10 - 2 heures).

Physicochemical treatments (solid/solution : 1/10 - 2 hrs).

Dénomination-solution d'extraction	Remarques
eau basique - Na_2CO_3 pour un pH de la suspension d'environ 9,5 — NaOH (Figure 1 ; pH 9,8)	Les lavages avec la solution décimale NaNO_3 , non nécessaires, ont été généralement appliqués. Ils sont responsables de l'extraction d'Al en particulier.
KCl 1 N	
tétraborate $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 0,1 M	JEANROY et al. (1984) préconisent la solution 0,05 M pendant 1 heure, avec un rapport sol/solution de 1/100. Nous avons essayé le rapport habituel 1/10, et le rapport 1/40.
HCl, à diverses concentrations jusqu'à normale	L'extraction est relativement brève et l'on se trouve toujours éloigné du produit de solubilité de l'hydroxyde d'Al, y compris pendant les lavages.
Dithionite (jusqu'à l'équivalent de 25 mg/g d'échantillon)	Utilisation d'eau désoxygénée, y compris pour les lavages.
Tamm - Oxalate exemple « Tamm/10 » : $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ 0,017 M + $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \rightarrow$ pH 3	Contacts à l'obscurité : L'expérience rapportée par la figure 1 correspond à une concentration totale en oxalate de 0,3 M. Avec « Tamm/10 », cette concentration est de 0,032 M. D'autres réactifs sont plus dilués.
acide citrique pH 2,55 ; puis Na citrate 0,1 M + acide citrique	toujours pH 2,55.
phosphate — 0,1 M PO_4 — 0,05 M	pH 8,83 pH 8,52 - 7,5 - 4,52 { cations monovalents

la mesure : absence de floculation lente, mais aussi absence de désagrégation supplémentaire. Une élévation du pH jusqu'à 9, ou l'emploi de défloculant (polyacrylate) est satisfaisant de ces points de vue (voir RESULTATS). On peut alors procéder à la suite de l'analyse granulométrique, par sédimentation, selon une des 3 techniques suivantes :

1. Pipettes Robinson et Andreasen

Les suspensions, de concentration voisine de 4 g/l, subissent un ou plusieurs prélèvements à la pipette sous agitation. Puis, au repos dans une enceinte thermostatée, elles sont soumises à d'autres prélèvements. Les masses après séchage à 105°C donnent le pourcentage d'inférieur au diamètre de Stokes calculé (DEMOLON, 1960). Nous avons utilisé le dispositif avec les pipettes fixes (Andreasen) du Laboratoire de sédimentologie d'Orsay (RIVIERE, 1967), et une pipette Robinson.

2. Sédigraph Coultronics 5000

La suspension circule dans une cellule placée entre un tube cathodique et un détecteur. L'absorption du faisceau X est une fonction linéaire de la concentration. A l'instant initial, le flux s'arrête et le point de traversée du faisceau X remonte par rapport à la cellule. Cette combinaison de variations du temps et de la profondeur de sédimentation permet, toujours selon la loi de Stokes, de couvrir les diamètres entre 40 et 0,2 μm en deux heures.

La principale difficulté lors de l'utilisation de cet appareil compte-tenu de notre objectif qui est de caractériser un état d'agrégation, est la stabilité d'une suspension concentrée : il faut, pour obtenir un signal satisfaisant avec des silicates, tendre vers une concentration de 10 %. Nous avons ajouté une quantité déterminée de polyacrylate (PM \approx 5 000).

3. Pipette Robinson et spectrophotomètre

La densité optique de suspension de particules de **mêmes caractéristiques** (distribution de taille, formes) est proportionnelle à la concentration. Nous l'avons vérifié avec diverses suspensions $< 2 \mu\text{m}$ de Casamance rouge pour la longueur d'onde 520 nm. La droite d'étalonnage obtenue permet de déterminer la proportion de particules $< 2 \mu\text{m}$, après prélèvement à la pipette au bout de 2 heures de sédimentation de 5 ml dans des suspensions de Casamance rouge de concentration faible ($\approx 0,1 \%$) connue.

C) Analyses chimiques

Les surnageants après la centrifugation ménagée sont immédiatement recentrifugés à 40 000 g pendant 30 mn, recueillis et acidifiés si nécessaire. Fe et Al ont été le plus souvent dosés en formant les complexes colorés respectivement avec l'ortho-phénantroline et le pyrocatechol. Le premier complexe est formé après réduction par le chlorhydrate d'hydroxylamine. Le dosage d'Al est fait également en présence de ce réducteur et d'o-phénantroline, afin de masquer les ions du fer. Les molécules gênantes sont soit minéralisées préalablement par l'eau régale soit présentes avec les étalons (phosphate).

D'autres dosages ont été effectués par le Laboratoire d'Analyses des Sols de l'INRA à Arras : les éléments Fe, Al, Mn sont dosés en absorption atomique, Si et Ti en fluorescence X.

III - RESULTATS

Les courbes des figures 1 et 2 représentent les distributions granulométriques du matériau Casamance rouge $< 200 \mu\text{m}$ ayant subi différents traitements.

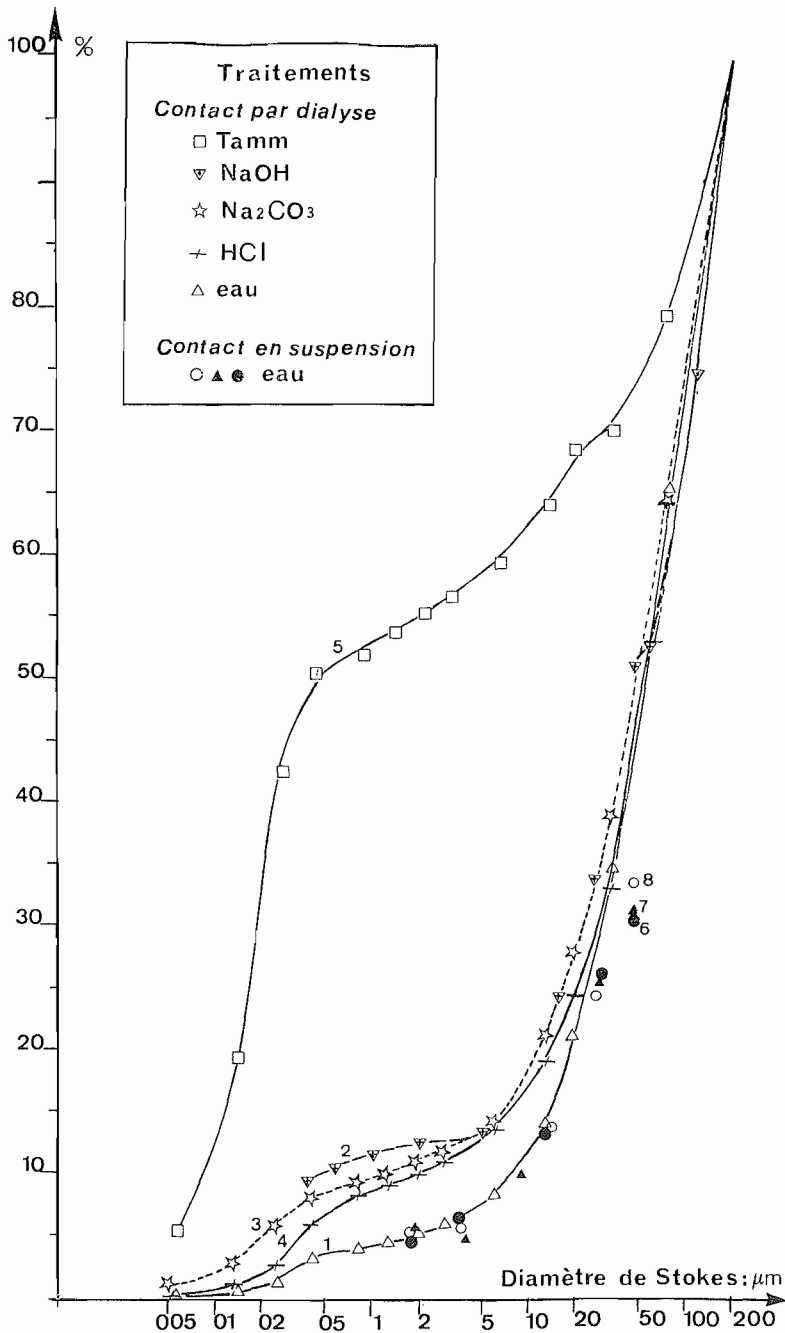


Figure 1 : Distribution de taille des particules de Casamance rouge < 200 μm (obtenue par tamisages et pipettes) après différents traitement -1 : eau ; 2 et 3 : basique ; 4 : HCl ; 5 : Tamm ; 6 : simple mise en suspension à pH 9 ; 7 = 6 + agitation 2 h ; 8 = 7 + lavages. Voir tableaux.

Particle size distribution of Casamance rouge < 200 μm (sieving and pipette) after various treatments - 1 : water ; 2 and 3 : basic ; 4 : HCl ; 5 : Tamm ; 6 : only stabilizing into suspension at pH 9 ; 7 : 6 + shaking 2 h ; 8 : 7 + washings. See tables II and III.

points d'abscisses $> 35 \mu\text{m}$ pour la figure 1, $> 50 \mu\text{m}$ pour la figure 2, sont obtenus par tamisages. Du fait qu'ils ne correspondent pas à des diamètres de Stokes, et du fait que l'on ne connaît pas exactement la densité des particules-agrégats, on observe souvent un accident au niveau du raccord des courbes « tamisées » et « sédimentation » (exemple : courbe 5 vers $30 \mu\text{m}$). Cet accident est a priori sans signification pour le matériau et il ne gêne pas la comparaison des courbes entre elles du point de vue de l'ordonnée du palier vers $1-2 \mu\text{m}$.

1. Validité des données granulométriques

Considérons d'abord l'effet des différents traitements-perturbations tels que, agitation mécanique de la suspension 1/10, lavages-centrifugation-floculations avec NaNO_3 etc. Ces manipulations ne désagrègent pas le matériau davantage que la simple mise en suspension stable (figure 1 : point 7 par rapport à 6, ou 8 par rapport à 6 et 7). Les tamisages divisent certainement les agrégats car la courbe 1 (tamisages à 80 et $35 \mu\text{m}$) se trouve au-dessus des points 6, 7 et 8 (tamisages à $50 \mu\text{m}$), mais l'effet n'est pas sensible en dessous de $10 \mu\text{m}$.

On peut noter également que les tamisages effectués dans les mêmes conditions donnent des résultats reproductibles à 1-2 % près (points 6, 7, 8).

L'agitation de la suspension 1/10 à $\text{pH} \approx 9,5$ pendant 2 heures provoque une désagrégation limitée (courbes 2 et 3), se traduisant cette fois pour des tailles de particules de l'ordre de $1 \mu\text{m}$ et inférieures. Ce résultat sera repris par la suite mais la mise en suspension diluée stable par maintien du pH à 9-9,5, n'entraîne une désagrégation mesurable que si l'on laisse séjourner la suspension pendant plus d'une journée. Or l'allure générale des courbes, c'est-à-dire les points jusqu'au palier à $1-2 \mu\text{m}$, est obtenue en quelques heures. La perturbation provoquée par la stabilisation des suspensions à pH 9 est donc minimale. On trouve après les traitements « eau » de la figure 1 de l'ordre de 5 % $< 2 \mu\text{m}$, ce qui est très éloigné des 55 % que l'on obtient en désagrégeant complètement le matériau. Ces 55 % correspondent minéralogiquement à la kaolinite et aux oxydes de fer (tableau 1).

Il semble que la stabilisation avec le polyacrylate préalablement aux analyses granulométriques avec le Sedigraph (figure 2, courbe 9) soit encore moins perturbatrice. En fait, il est probable que cette technique exacerbe les différences entre les courbes extrêmes (9 et 15) : du fait que l'on se trouve en suspension concentrée, dans les cas 9, 10..., une partie des particules fines est entraînée par les grosses.

En résumé, les agitations, lavages, mises en suspensions stables avant l'analyse granulométrique, ne perturbent pas, ou peu, l'état de division du matériau après contact avec une solution pendant 2 heures.

2. Effet des traitements chimiques sur la granulométrie

On retrouve l'effet drastique du traitement Tamm sur la granulométrie de Casamance rouge (courbe 5) (CHAUVEL, 1976). Cet effet n'est pas diminué en diluant le réactif de l'ordre de 10 fois (courbe 15). Un traitement très acide ($\text{HCl} \approx 0,6 \text{ N}$) est peu désagrégeant (4 et 12). Il l'est davantage qu'un traitement réducteur (11), moins que des traitements moins acides mais complexants (courbes 13 et 14). On constate l'effet de la concentration en citrate puisque ces deux traitements ne diffèrent pas par le pH imposé à la suspension, soit 2,55.

3. Rapprochement avec les données chimiques

Dans le tableau III, les quantités d'éléments extraits sont données en ppm, par rapport à la masse de solide séché à 105°C .

L'Al extrait par les traitements « eau » et « basique », l'est en fait lors des lavages par la solution NaNO_3 . Les dosages d'Al en présence de beaucoup de fer (traitements dithionite) donnent des valeurs plus faibles par absorption atomique que par colorimétrie ; les quelques valeurs reportées peuvent être considérées comme maximales.

Tableau III : Résultats d'analyses chimiques et granulométriques.
Chemical analyses and clay percentages.

Traitement (pH suspension)	phosphate (8,5) (4,5)		eau		basique (9,5)		tétra- borate	KCl 1 N	HCl					
Eléments extraits			(a)		(a)				(a)					
Fe (ppm)	<1	<10	t.	<1	t.	<1	≈10	<10	≈60	82	200	84		
Al (ppm)	<3	24	≈4	60	≈6	107	144	121	800	806	1210	937		
Si (ppm)	43	164		24		50	216	42			266			
% < 2 µm	41	16,3	5	nd	11	nd	17,3	13,3	10,2	29	38	28		
(pH suspension)	(7,5) (8,8)				(9,5)		(9,7)		(≈1)					
Eléments extraits			(b)		(b)				(b)					
Fe (ppm)	<10	<10	t.	7	t.	≈14	<10	25	78	54	35	24		
Al (ppm)	9	< 5	22	73	66	40	48	144	734	806	657	535		
% < 2 µm	23	32	2	9,1	3	11,6	19,9	16,8	8,3	25	18,9	17,1		
Traitement (pH susp.)	dithionite							oxalate - Tamm (3,1)			citrate (2,55)			
Eléments								(a)						
Fe (ppm)	952	3500	2300	2100	1760	1110	1047	970	≈240	152	140	90	58	60
Al (ppm)		≈40							≈1000	798	1015	870	682	nd
Si (ppm)	41	36								178	222		28	
% < 2 µm	17,1	30	18,9	18,9	18,5	16,5	18,4	17,5	55	53	38	45	36	27
Eléments	(b)							(b)			(b) (b)			
Fe (ppm)	1016		890	680	610	440	380	251	154	94	17		25	67
Al (ppm)	≈20								1000	861	409		nd	513
% < 2 µm	4,8		14,9	16,6	17	14,8	14,4	7	58	34	22		13,7	16,5

Notes : (a) traitements et lavages de l'échantillon dans un boudin à dialyse (cf figure 1)

(b) granulométrie avec le Sedigraph (cf figure 2)

≈ = ordre de grandeur ; l'imprécision provient soit - du faible niveau,
 - de la présence de membrane à dialyse,
 - d'un rapport élevé Fe/Al (dithionite).

t. = traces nd = non déterminé

Les extractions de Mn sont inférieures à 24 ppm, et celles de Ti inférieures à 1 ppm.

La granulométrie a été analysée selon diverses techniques, ce qui peut influencer sur les résultats (voir 1) ci-dessus).

Nous les utiliserons cependant tous ensemble par la suite. En effet, cet examen permet de dégager la même interprétation que celle qui s'amorce à la considération des données obtenues avec le Sedigraph par exemple (figure 2), assortie des résultats d'extractions chimiques.

Dans le tableau III l'analyse granulométrique se résume à la donnée du pourcentage de particules < 2 µm, car, dans notre cas précis, cette donnée détermine essentiellement l'état de division du matériau (figures 1 et 2). Pour faciliter l'interprétation, les figures 3 et 4 reprennent les données du tableau III.

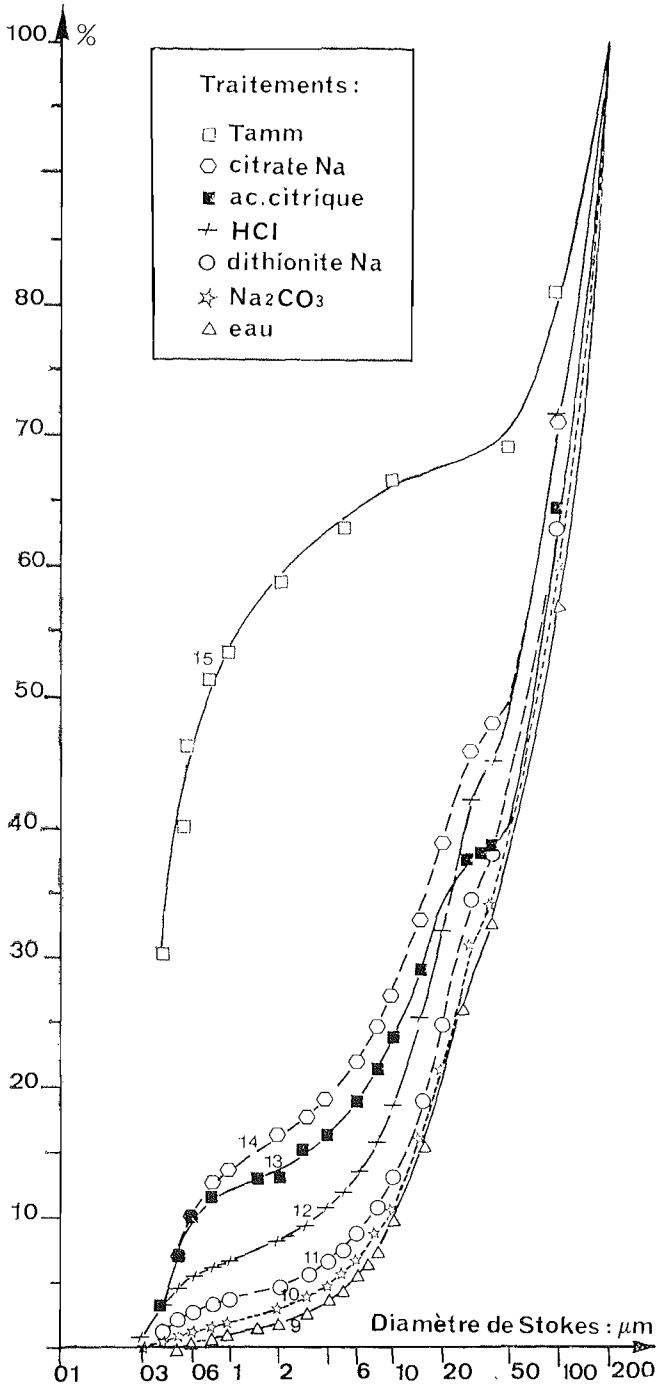


Figure 2 : Distribution de taille des particules de Casamance rouge (tamisages et Sedigraph 5000) après traitements. 9 : eau ; 10 : basique ; 11 : dithionite ; 12 : HCl ; 13 et 14 : citrate ; 15 : « Tamm/10 ». Voir tableaux.

Particle size distribution of Casamance rouge < 200 μm (sieving and Sedigraph 5000) after treatments - 9 : water ; 10 : basic ; 11 : dithionite ; 12 : HCl ; 13 and 14 : citrate ; 15 : « Tamm/10 ». See tables II and III.

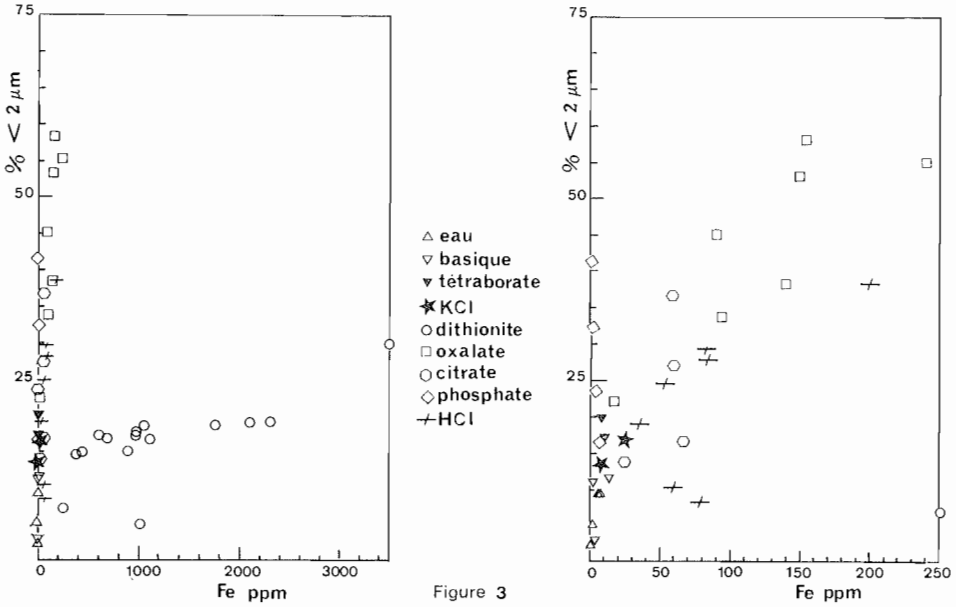


Figure 3

Figure 3 : Ensemble de données (% < 2 μm, Fe extrait par divers traitements), reportées sur deux graphiques avec deux échelles d'abscisses différentes.

Data % < 2 μm versus extracted Fe by various treatments, reported on two graphics with two different abscissa scales.

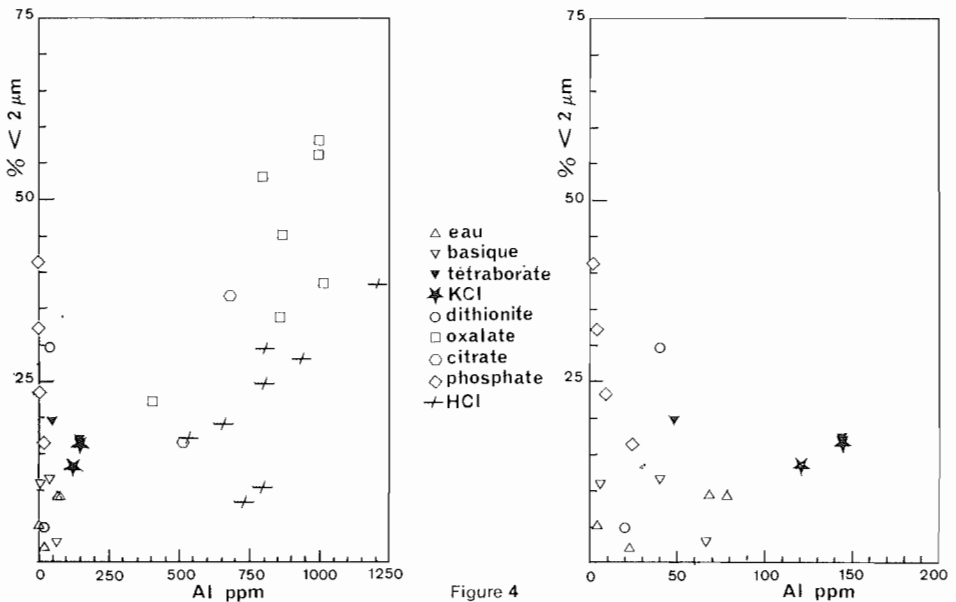


Figure 4

Figure 4 : Ensemble de données (% < 2 μm, Al extrait), reportées sur deux graphiques avec deux échelles d'abscisses différentes.

Data % < 2 μm versus extracted Al, reported on two graphics with two different abscissa scales.

IV - INTERPRETATION

Les liaisons entre constituants fins du sol ont été le plus souvent analysées en termes de constituants « ciments », liants, tels que oxy-hydroxydes métalliques, matière organique, etc. Plus rarement, on a montré le rôle déterminant des interactions entre argiles et oxydes ferriques (GREENLAND, 1975). Avec l'étude de systèmes naturels, il faut, ou bien discuter de la corrélation entre caractères de différents sols, ou bien recourir aux techniques de dissolutions sélectives. Selon cette dernière approche, il doit y avoir une relation entre les éléments, ou les constituants préférentiellement dissous, et un changement de l'état d'agrégation, qui se traduit au niveau de une ou plusieurs propriétés physiques.

A) Relations entre dissolution et désagrégation

1. La matière organique

DESHPANDE et al. (1968) ont montré que ce constituant dans de nombreux cas de sols exerce la plus forte influence sur la stabilité des agrégats, à une teneur aussi faible que 1 %. Ils ont relevé la non-spécificité de certaines dissolutions « sélectives », telles que l'extraction du fer libre par la solution citrate-dithionite-carbonate, qui extrait de la matière organique, et de l'aluminium (SAUNDERS, 1959). Depuis, GIOVANNI et SEQUI (1976), HAMBLIN et GREENLAND (1977), CHESHIRE et al. (1984)... ont apporté d'autres informations sur le type de matière organique, sur les cations métalliques associés, qui jouent un rôle vis-à-vis de la stabilité des agrégats. Mais beaucoup de ces travaux concernent des horizons relativement riches en matière organique alors que nous avons choisi pour cette étude des interactions entre constituants minéraux un échantillon d'horizon oxisol, contenant 0,3 % de matière organique. Ce type de sols présente toujours le phénomène de microagrégation après une oxydation poussée par H_2O_2 (PEDRO et al., 1976 ; AHN, 1979). Enfin, l'extraction Tamm à l'obscurité, qui se trouve être le traitement peu dissolvant le plus efficace pour désagréger Casamance rouge, dissout le fer et l'aluminium « amorphes » ; elle ne dissout pas tout le fer chélaté par la matière organique, contrairement à une solution de tétraborate par exemple (JEANROY et al., 1984). Nous avons ici utilisé le tétraborate, dans des conditions de concentration et de rapport sol-solution favorables à la dissolution de ce fer ; nous observons que l'effet sur la granulométrie est faible, à rapprocher de celui obtenu avec une solution basique, puisque les solutions de tétraborate imposent un pH d'environ 9,8 à la suspension (figures 1 et 3).

Ainsi, dans le matériau étudié, ni une partie de la matière organique, ni les cations associés, n'expliquent le phénomène de microagrégation.

2. Les éléments Fe, Mn, Si, Ti

PEDRO et al. (1976) trouvent qu'il n'y a pas de corrélation entre les éléments Al, Mn, Si, Ti dissous après différents traitements chimiques de matériaux ferrallitiques, et le résultat granulométrique. Il est ici facile de le confirmer pour les éléments Mn, très peu abondant, et Ti, très peu soluble. La dissolution importante de Si intervient avec les traitements HCl, puis oxalate, tétraborate, phosphate (surtout pH 4,5), puis les traitements basiques. L'effet sur le taux d'argile granulométrique ($< 2 \mu m$) ne respecte pas du tout la même loi, bien qu'il soit certain qu'en faisant **uniquement** jouer le pH, acide ou basique, dissolution (de Si en particulier) et désagrégation varient dans le même sens. Mais nous confirmons également le résultat de DESHPANDE et al. (1968), même dans le cas de ce matériau ferrallitique : il est possible de dissoudre beaucoup de fer par réduction pure (traitement ditionite), en observant un effet désagrégeant faible, par rapport aux traitements oxalate ou citrate par

exemple. En ce sens, il n'y a pas de corrélation globale entre les éléments dissous Fe (figure 3), Mn, Si, ou Ti, et l'état d'agrégation du matériau étudié.

Cependant, nos résultats sur l'effet des traitements dithionite contiennent une antithèse à cette proposition : l'extraction de fer par réduction est accompagnée par celle de Mn, mais la dissolution de Al est extrêmement faible. Les oxydes ferriques présentent des substitutions Al/Fe en proportion importante (de l'ordre de 8 % : tableau I). Ce rapport est loin d'être atteint dans les solutions d'extraction. L'aluminium libéré du réseau de l'hématite et de la goëthite, moins soluble que Fe^{2+} à un pH de l'ordre de 6, a tendance à rester fixé sur le matériau. On peut donc considérer que la dissolution d'oxydes ferriques n'est accompagnée de la dissolution d'aucune espèce d'aluminium. Donc la dissolution de Fe seul s'accompagne d'une désagrégation progressive (figure 3), malgré les difficultés pour extraire les cations floculants Fe^{2+} , Al^{3+}) : **les oxydes de fer jouent un rôle dans le phénomène de microagrégation.**

3. L'aluminium

Dans les traitements tels que le traitement Tamm, il semble impossible de réduire l'extraction de Al en-dessous de plusieurs centaines de ppm, en conservant un effet désagrégant. L'extraction de Al est également importante après les contacts avec le citrate. Seuls les contacts avec le phosphate donnent un résultat opposé : moins d'aluminium est extrait, plus le matériau est désagrégé (figure 4) ; cette dernière relation semble commandée par le pH (tableau III). Les conditions favorisent la formation d'un phosphate d'aluminium amorphe (CHEN et al., 1973). La relation entre ce déplacement d'aluminium et le pourcentage d'inférieur à $2 \mu m$ n'est donc pas connue.

On peut distinguer sur la figure 4 d'autres relations entre Al extrait et $\% < 2 \mu m$ en considérant les points « oxalate » par exemple, ou bien les points « HCl », qui se trouvent au-dessus des premiers, etc. En rappelant enfin qu'avec le dithionite, il y a désagrégation sans déplacement d'Al, on conclut que l'on ne peut discuter de la corrélation entre éléments dissous et rupture des liaisons, sans considérer au même moment le mode d'action des réactifs. Aussi allons-nous décrire les mécanismes qui interviennent pour produire les résultats du tableau III, et en déduire une meilleure connaissance des interactions existantes entre les constituants du matériau.

B) Mécanismes d'action des réactifs

1. Les traitements basiques

A pH 9,5, toutes les charges de surface des oxydes de fer ou d'aluminium et de la kaolinite sont négatives (YOON et al., 1979 ; BOLLAND et al., 1976). De même, les espèces oligomériques de Fe ou Al sont négatives ou neutres. Or élever le pH à cette valeur provoque une désagrégation limitée et progressive (voir III-1), contrairement à ce que l'on observe avec des mélanges préparés au laboratoire de kaolinite et d'oxyde de fer cristallisé : dispersion, cofloculation, immédiates et réversibles. Aussi les interactions ne sont-elles pas réduites à des interactions électrostatiques entre surfaces accessibles aux modifications de pH.

2. Les traitements dithionite

Au voisinage de toute surface ferrique accessible, $1/2 (S_2O_4)^{2-}$ échange un électron avec Fe^{3+} , provoquant une déstabilisation de la structure et l'hydrolyse. Les substitutions Al/Fe limitent la dissolution des oxydes ferriques par réduction pure (NORRISH et TAYLOR, 1961). Nous avons cependant poussé l'extraction jusqu'à 3 000 ppm Fe, et la relation entre $\% < 2 \mu m$ et Fe (figure 3) extrait est significativement positive, 3 000 ppm Fe représente 3 à 6 m^2 de surface ferrique par gramme d'échantillon (OTTO et SHELEFF, 1970, PARFITT et al., 1976). Or il s'agit approximativement de la

surface développée par les oxydes ferriques dans le matériau étudié (tableau I ; CAMBIER, 1986). L'attaque des surfaces de contact entre les constituants commence certainement, de façon centripète, lorsque les surfaces libres sont entamées d'environ une couche monomoléculaire.

3. Les traitements acides

On peut faire une description analogue en ce qui concerne l'action de H_3O^+ sur les surfaces alumineuses, qui sont attaquées le plus rapidement. De l'ordre de 1 000 ppm Al dissous semble entraîner une désagrégation notable (figure 4). Avec une densité de 4 Al/nm² sur les faces latérales de la kaolinite (et une densité équivalente de 8 Al/nm² sur une des 2 faces basales d'après la cristallographie), ceci correspond à 5 m²/g d'échantillon.

4. Les traitements complexants

La première étape de leur réaction est toujours une chimisorption (ou adsorption spécifique) à la surface des oxydes du matériau, incluant les bords d'argile : NAGARAJAH et al. (1968), PARFITT (1978), SPOSITO (1984). La seconde étape est l'éventuel déplacement de Fe ou Al vers la solution, ou à l'intérieur d'un nouveau composé (phosphate). La troisième est un effet rémanent sur les charges de surface pendant les déterminations granulométriques, du fait de leur non-désorption, et/ou de l'enlèvement de certaines espèces cationiques. La seconde étape a déjà fait l'objet de discussion ci-dessus. Concernant les deux autres étapes, il est très important de constater que la répulsion entre les particules du fait du développement de charges de même signe négatif, n'est pas maximale *en présence* des réactifs, pendant la première étape : ZHANG et al. (1985) donnent les mobilités électrophorétiques de l'hématite en présence de citrate, et d'oxalate. Bien qu'ils utilisent des concentrations inférieures à celles utilisées dans notre travail, il apparaît que les mobilités à pH 2,5 avec le citrate, à pH 3 avec l'oxalate, sont certainement inférieures en valeur absolue à la mobilité de l'hématite seule à pH 9,5. De même, BOWDEN et al (1980) trouvent que les charges « nettes » de surface (incluant la couche chimisorbée) de la goëthite en présence de citrate à pH acide sont faibles. Enfin, BREEUWSMA et LYKLEMA (1973) trouvent qu'une suspension d'hématite avec une concentration en phosphate supérieure à 0,03 M coagule quel que soit le pH, contrairement à la suspension d'hématite à pH supérieure à 9 dans l'eau, ou avec une concentration faible en phosphate. Or nous pouvons observer que le matériau après traitement Tamm/10 est effectivement en conditions floculantes, et qu'il se disperse rapidement dans le cas de lavages à l'eau, a fortiori au moment des analyses granulométriques à pH 9 avec une force ionique minimale. Les charges négatives sont alors certainement plus importantes que pour un matériau non traité, du fait de l'enlèvement de fer et d'aluminium, et de la non-désorption totale des anions complexants. Mais la désagrégation du matériau a bien lieu en présence du réactif, car la suspension après le traitement de 2 heures est déjà modifiée, d'après sa couleur, et la texture, le volume, l'hétérogénéité du premier culot. Il en est de même après les traitements citrate et phosphate, (pH > 8 en particulier).

CONCLUSION

L'effet Tamm n'est donc pas réductible à l'accroissement de la répulsion entre les particules. La nature de leurs interactions n'est pas seulement électrostatique (charges de surface et compensation par des oligomères plus ou moins extractibles). On peut encore souligner l'effet limité de l'extraction de l'aluminium échangeable

et des traitements basiques (tableaux II et III, figures 3 et 4). Les liaisons sont le plus efficacement rompues lors de la première étape des traitements complexants, c'est-à-dire lors de la réaction chimique d'adsorption. Nous pensons qu'il s'agit de liaisons de nature chimique, auxquelles prennent part les oxydes ferriques.

On peut rapprocher la supériorité de l'oxalate par rapport au citrate du point de vue de leurs effets désagrégeants, de la quantité de fer dissous par le premier complexant. ZHANG et al. (1985) comparent ces deux réactifs et notent la plus grande capacité de l'oxalate à s'adsorber sur et à dissoudre l'hématite. Alors les 150 ppm de fer dissous par le réactif Tamm dilué qui désagrège complètement le matériau peuvent avoir une signification physique par rapport aux liaisons que n'ont pas les 3000 ppm Fe dithionite ou les 1000 ppm Al. 150 ppm Fe représentent 0,2 m²/g d'échantillon, ou 4 % des surfaces ferriques, ce qui peut être considéré comme une valeur par excès des surfaces de contact.

Nous n'avons pas réussi à mettre en évidence de la même façon un seuil d'extraction minimale de Al, en rapport avec une désagrégation importante du matériau, car cet élément est plus soluble et certainement abondant et disponible au voisinage des surfaces de kaolinite et des oxydes ferriques. Nous ne pensons pas cependant que ce « coating » partiel d'aluminium explique le phénomène d'agrégation d'après l'effet déjà discuté des traitements HCl, KCl, dithionite.

Les oxydes de fer présents dans les matériaux oxiques ont été reconnus essentiellement cristallins, mais l'efficacité du traitement Tamm obscurcit encore à attribuer à une phase minoritaire (la plus « amorphe », le « fer actif ») un rôle clé de ciment. Nos expériences avec des réactifs dilués ont montré qu'une extraction plus réduite que celle du fer « Tamm obscurité » pouvait accompagner une désagrégation totale. Les phénomènes discutés ci-dessus font intervenir les surfaces de constituants cristallisés et non une phase particulière.

Au vu des données de microscopie électronique à transmission (BRESSION, 1981 ; CAMBIER et PROST, 1981), il est probable que les liaisons ne soient pas du tout réparties régulièrement à l'échelle des cristallites mais que des « verrous » bloquent l'organisation du matériau en des points distants. Des effets stériques achèvent d'engendrer la stabilité et l'inertie hydrique du matériau.

Reçu pour publication : Mai 1988
Accepté pour publication : Novembre 1988

REMERCIEMENTS : Les auteurs remercient Messieurs RIVIERE, MERCIER et CASES pour l'aide et l'accueil reçus aux Laboratoires de Sédimentologie d'Orsay et de l'Ecole Nationale de Géologie Appliquée et de Prospection Minière de Nancy.

NATURE OF BINDING BETWEEN KAOLINITE AND IRON OXIDE WITHIN MICROAGGREGATES OF AN OXIC MATERIAL

Microaggregation occurring in an oxisol (table I) and interactions between its mineral crystalline particles (kaolinite, hematite, goethite) are discussed in the light of the effect of applied chemical treatments (table II) on particle size distribution (figure 1, 2 and table III). Basic, acid, neutral salt, reduction treatments and various complexing treatments show that :

- 1) Interactions cannot be interpreted as only electrostatic, even taking into account the role of high charge cations ;*
- 2) There is not simple relationship between the dissolution of any element and disaggregation (figures 3 and 4) ;*
- 3) However, it is possible to disaggregate the oxic material by only dissolving the iron compounds ;*
- 4) The bonds between the constituents are quickly broken during the specific adsorption (chemisorption) of carboxylic acids or phosphate.*

Consequently, the bonds are considered as chemical between kaolinite and crystalline ferric oxides rather than due to the existence of any amorphous cement.

BIBLIOGRAPHIE

- AHN P.M., 1979. — Microaggregation in tropical soils ; *In* : Soil Physical properties and crop production in the tropics, edited by LAL R., GREENLANDS D.J., John Wiley and Sons.
- BIGHAM J.M., GOLDEN D.C., BOWEN L.H., BUOL S.W., WEED S.B., 1978. — Iron oxide mineralogy of well-drained Ultisols and Oxisols. *Soil Sci., Soc. Am. J.* 42, 816-825.
- BLACKMORE A.V., 1973. — Aggregation of clay by the products of Fe III hydrolysis. *Aust. J. Soil Res.* 11, 75-82.
- BOLLAND M.D., POSNER A.M., QUIRK J.P., 1976. — Surface charge on kaolinites in aqueous suspension. *Aust. J. Soil Res.* 14, 197-216.
- BOWDEN J.W., NAGARAJAH S., BARROW N.J., POSNER A.M., QUIRK J.P., 1980. — Describing the adsorption of phosphate, citrate, and selenite on a variable-charge mineral surface. *Aust. J. Soil Res.* 18, 49-60.
- BRADFIELD R., 1936. — The value and limitations of calcium in soil structure. *Am. Soil Survey Association* 17, 31-32.
- BREEUWSMA A., LYJLEMA J., 1973. — Physical and chemical adsorption of ions in the electrical double layer on hematite. *J. Colloid Interface Sci.* 43, 437-448.
- BRESSON L.M., 1981. — Etude ultramicroscopique d'assemblages plasmiques sur lamelles ultraminces de sols réalisés par bombardement ionique. First Workshop of the International Working-Group on Submicroscopy of Undisturbed Soil Materials, 1980, Wageningen, The Netherlands. BISDOM editor.
- BUOL S., W. ESWARAN H., 1978. — The micromorphology of Oxisols. *Proc. 5th Int. Meeting Soil Micromorph., Granada*, 325-347.
- CAMBIER P., 1986. — Organisation des constituants et interactions physicochimiques au sein des microagrégats de sols — Application au système ferrallitique kaolinite-oxyde de fer. Thèse, Université Paris 6, 223 p.
- CAMBIER P., PROST R., 1981. — Etude des associations argile-oxyde : Organisation des constituants d'un matériau ferrallitique. *Agronomie* 1, 713-722.
- CHAUVEL A., 1976. — Recherche sur la transformation des sols ferrallitiques de Casamance (Sénégal). *Travaux et Documents de l'ORSTOM* 62, Paris, 532 p.
- CHEN Y., BUTLER J.N., STUMM W., 1973. — Adsorption of phosphate on alumina and kaolinite from dilute aqueous solutions. *J. Colloid Interface Sci.* 43, 421-436.
- CHSEHIRE M.V., SPARLING G.P., MUNDIE C.M., 1984. — Influence of soil type, crops and air drying on residual carbohydrate content and aggregate stability after treatment with periodate and tetraborate. *Plant and Soil* 76, 339-347.
- DEMOLON A., 1960. — Principes d'agronomie - I. Dynamique du sol. Dunod, Paris, 520 p.
- DESHPANDE T.L., GREENLAND D.J., QUIRK J.P., 1964. — Charges on iron and aluminium oxides in soils. *Trans. 8th Int. Congr. Soil Sci.* 3, 1213-1225.
- DESHPANDE T.L., GREENLAND D.J., QUIRK J.P., 1968. — Changes in soil properties associated with the removal of iron and aluminium oxides. *J. Soil Sci.* 19, 108-122.
- ESPIAU P., PEYRONELL A., 1976. — L'acidité d'échange dans les sols. *Science du Sol* 3, 161-175.
- GALLEZ A., JUO A.S.R., HERBILLON A., MOORMAN F.F., 1975. — Clay mineralogy of selected soils in southern Nigeria. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 39, 577-585.
- GIOVANNI G., SEQUI P., 1976. — Iron and aluminium as cementing substances of soil aggregates. *J. Soil Sci.* 27, 148-153.
- GREENLAND D.J., 1975. — Charge characteristics of some kaolinite-iron hydroxide complexes. *Clay Miner.* 10, 407-416.
- HAMBLIN A.P., GREENLAND D.J., 1977. — Effect of organic constituents and complexed metal ions on aggregate stability of some East Anglian soils. *J. Soil Sci.* 28, 410-416.
- HERBILLON A., 1974. — Modification des propriétés de charge provoquées par l'altération chimique. Rôle du processus de désilicification. *Pédo.* 24, 100-118.

- JEANROY E., GUILLET B., ORTIZ R., 1984. — Applications pédogénétiques de l'étude des formes du fer par les réactifs d'extraction : cas des sols brunifiés et podzolisés sur roches cristallines. *Science du Sol* 3, 199-211.
- MATIJEVIC E., 1973. — Colloid stability and complex chemistry. *J. Colloid Interface Sci.* 43, 217-245.
- MAGARAJAH S., POSNER A.M., QUIRK J.P., 1968. — Desorption of phosphate from kaolinite by citrate and bicarbonate. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 32, 507-510.
- NORRISH K., TAYLOR R.M., 1961. — The isomorphous replacement of iron by aluminium in soil goethites. *J. Soil Sci.* 12, 294-306.
- OTTO K. SHELEF M., 1970. — The adsorption of NO on iron oxides. *J. Catalysis* 18, 184-192.
- PARFITT R.L., 1978. — Anion adsorption by soils and soil materials. *Advances in Agronomy* 30, 1-50.
- PARFITT R.L., RUSSEL J.D., FARMER V.C., 1976. — Confirmation of the surface structures of goethite and phosphated goethite by infrared spectroscopy. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, 72, 1082-1087.
- PEDRO G., CHAUVEL A., MELFI A.G., 1976. — Recherches sur la constitution et la genèse des Terra Rossa Estrutturada du Brésil. *Ann. Agron.* 27, 265-294.
- QUIRK J.P., 1978. — Some physicochemical aspects of soil structural stability - A review. *In* : Modification of soil structure, edited by EMERSON W.W., BOND R.D., DEXTER A.R., John Wiley and Sons.
- RENGASAMY P., OADES J.M., 1977. — Interaction of monomeric and polymeric species of metal ions with clay surfaces. *Aust. J. Soil Res.* 15, 221-242.
- RIVIERE A., 1967. — Méthodes granulométriques en géologie. Mises à jour 2. Gauthier-Villards, 170 p.
- ROBERT M., VENEAU G., HERVIO M., 1983. — Influence des polycations du fer et de l'aluminium sur les propriétés des argiles. *Science du Sol*, 235-251.
- SALEH A.M., JONES A.A., 1984. — The crystallinity and surface characteristics of synthetic ferrihydrite and its relationship to kaolinite surface. *Clay Miner.* 19, 745-755.
- SAUNDERS W.M.H., 1959. — Al extracted by neutral citrate-dithionite reagent. *Nature*, 4704, 2037.
- SCHWERTMANN U., 1973. — Use of oxalate for Fe extraction from soils. *Can. J. Soil Sci.* 53, 244-246.
- SCHWERTMANN U., 1985. — Some properties of soil and synthetic iron oxides ; in NATO Advanced Study on : Iron in soil and clay minerals, edited by STUCKI J.W., GOODMAN B.A., SCHWERTMANN U., Bad Windsheim, 550-614.
- SCHWERTMANN U., FECHTER H., 1982. — The point of zero charge of natural and synthetic ferrihydrites and its relation to adsorbed silicate. *Clay Miner.* 17, 471-476.
- SCHWERTMANN U., KAMPF N., 1985. — Properties of goethite and hematite in kaolinitic soils of southern and central Brazil. *Soil Sci.* 139, 344-350.
- SPOSITO G., 1984. — The surface chemistry of soils. Oxford University Press, 234 p.
- YOON R.H., SALMAN T., DONNAY G., 1979. — Predicting points of zero charge of oxides and hydroxides. *J. Colloid Interface Sci.* 70, 483-493.
- ZHANG Y., KALLAY N., MATIJEVIC E., 1985. — Interactions of metal hydrous oxides with chelating agents. 7. Hematite-oxalic acid and citric acid systems. *Langmuir* 1, 2, 201-206.