



00900

MICROFICHE N°

République Tunisienne

MINISTÈRE DE L'AGRICULTURE

CENTRE NATIONAL DE

DOCUMENTATION AGRICOLE

TUNIS

الجمهورية التونسية
وزارة الزراعة

المركز القومي
للتوثيق الفلاحي
تونس

F

1

STATION DE RECHERCHES

RECHERCHES DE L'ASSOCIATION

RECHERCHES DE L'ASSOCIATION
DE RECHERCHES DE L'ASSOCIATION

RECHERCHES DE L'ASSOCIATION

OFFICE DE LA RECHERCHES
RECHERCHES DE L'ASSOCIATION
RECHERCHES DE L'ASSOCIATION

RECHERCHES DE L'ASSOCIATION

RECHERCHES DE L'ASSOCIATION

RECHERCHES DE L'ASSOCIATION

- Application aux sols fertiles du type de la Tunisie -
(Chimie des sols - 1955 - 2)

Page 2 : Etude d'une association de cultures en milieu
et analyse de sol du potentiel d'oxydation,
et de pH et de dosage de l'azote.

1.7. LUTER, Biologie ORSTOM

et

1.8. MEYER, Chimie ORSTOM

collaboration technique de l'ORSTOM

laboratoire de la division des sols

(Février 1955)

Faisant suite au programme de travaux effectués en 1975 sur les sols hydromorphes à pseudogley du Nord de la Tunisie (conservation 22), nous avons installé, comme dans l'année précédente, un modèle de laboratoire destiné à recueillir des données pratiques pour la mise en place ultérieure d'un réseau de mesures en continu, sur le terrain, des paramètres suivants : pH, Eh. Parallèlement, nous avons d'ores et déjà testé sur le modèle différentes méthodes d'extraction et de dosage du fer ferreux et d'autre part suivi par des prélèvements réguliers son évolution dans le temps. Le modèle est constitué par un monolithe de sol fractionné en trois parties correspondant aux trois principales horizons d'un sol à pseudogley, qui est fixé dans des bacs en acrylique transparent et recouvert d'eau distillée.

1. - 1.1. 1.1.

Nous avons opéré sur un sol hydromorphe à pseudogley et gley de profondeur différenciée sur un substrat complexe constitué de colluvions argilo-sableuses riches en fines argiles reposant sur des argiles calcaires du type lias et plus ou moins colluvionnées. Ce type de sol est très représentatif dans la région des lacs (lacs du Nord tunisien). Il s'agit du terrain situé de la succession de dégradation suivante qui est consécutive à la mise en culture de la terre et son remplacement par un régime :

- Sol brun séché
- Sol brun hydromorphe
- Sol hydromorphe à pseudogley
- Sol hydromorphe à gley de profondeur.

Les caractéristiques de ces sols sont liées à leur situation topographique de l'axe de pente ; lessivage peu ou pas marqué et hydromorphie accentuée par accumulation de gley de profondeur.

Le fait de passer par toutes, à proximité des terres profondes, le caractère lessivé s'accroît et la séquence de dégradation est la suivante :

- Sol brun séché
- Lessivé
- Lessivé hydromorphe
- Hydromorphe à pseudogley

Les trois localités prélevées correspondent aux horizons suivants du profil
 170 - C : sol hydromorphe à pseudogley et clay de profondeur sur colluvions argileuses
 préexistantes

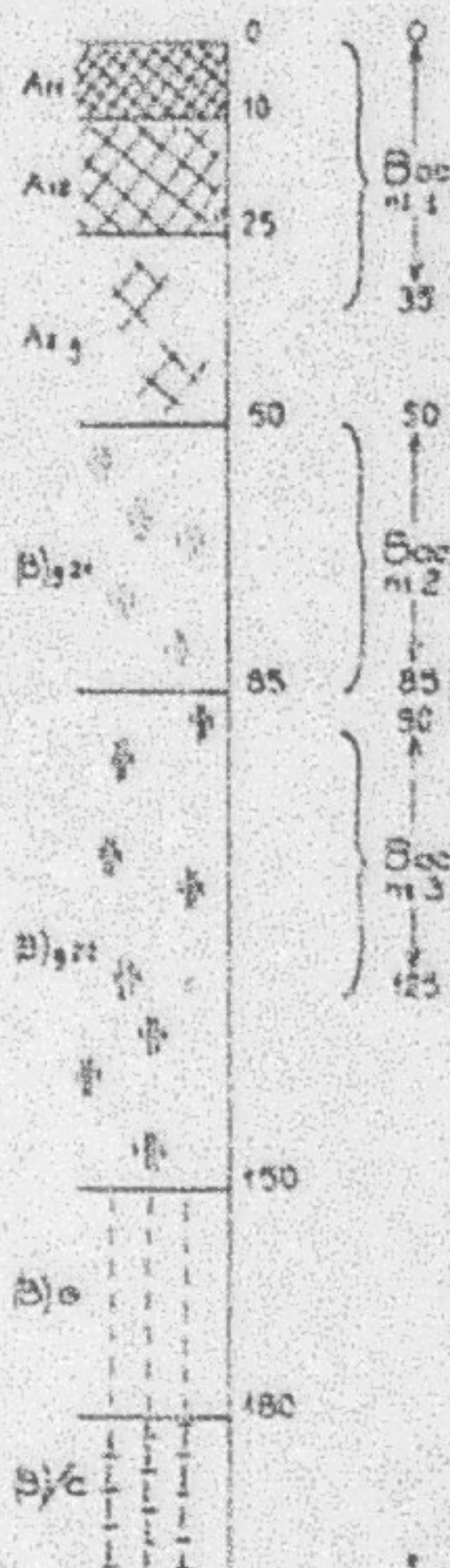
Hor N° 1 : Horizon de surface A_{11} , A_{12} , à caill.,
 moyennement lamifères : sains, texture
 (5-35 cm) équilibrée et horizon A_2 dans
 lequel circule obliquement sur le
 versant la nappe pluviale perchée
 très temporaire : il est faiblement
 appauvri, mais surtout taché par le
 pseudogley dès 25 cm - texture équi-
 librée.

Hor N° 2 : Horizon (E) 21, hydromorphe, taché
 (50 - 80) ocre et rouge, structure polyédrique
 fine, poreux, argile caillouteux,
 non enrichi en argile, la disconti-
 nuité texturale étant due au maté-
 riel original (colluvions super-
 posées) ; il constitue le plancher
 de la nappe perchée.

Hor N° 3 : Horizon (E) 22, très hydromorphe,
 (60 - 115) taché rouge et gris, très argileux,
 compact, rarement caillouteux ;
 quelques blocs, structure plus large,
 verticale en profondeur, très peu
 poreux.

170 - 220 : Horizon (B)C, gris, gleyifié, très
 argileux, finement verticale, porosité
 très faible.

< 220 : Horizon (B)/C, olive et gris, de
 passage à l'argille gleyonique.



Les principales caractéristiques analytiques du
 sol sont reportées dans le tableau p. 3.

II. - DESCRIPTION GÉNÉRALE

II.1. - Le vase

Le vase est un récipient cylindrique, de 10 x 20 cm par 30 cm de hauteur, sur une base rectangulaire dont les dimensions sont de 10 x 10 cm. Les parois du vase sont en verre de 2 mm d'épaisseur, munies de 4 points de fixation à 90° les uns des autres. Le vase est placé sur un support à quatre pattes en bois et est relié à un circuit électrique par des fils conducteurs. Il y a trois vases correspondant aux trois électrodes principales de l'ensemble (fig. 1).

II.2. - Les électrodes

Les électrodes sont en platine purifié.

a) L'électrode de référence

Elle est constituée par une électrode cylindrique en platine, de 1 cm de diamètre et 10 cm de hauteur. Elle est reliée à l'électrode d'hydrogène, cette électrode est constituée par une électrode de platine de 1 cm de diamètre et 10 cm de hauteur. Elle est en contact avec le sel par un tube de verre qui est relié à une électrode d'hydrogène par laquelle s'effectue le contact électrolytique. Ce tube est rempli d'un électrolyte de HCl saturé, relié à un circuit et deux autres tubes (l'électrode de référence).

Il est important que le tube assure un contact avec les électrodes liquides sur un diamètre de 10 cm de diamètre, cela afin d'éviter une interruption électrique par formation de bulles d'air. Le circuit laisse diffuser un peu de solution de HCl saturée sur les électrodes.

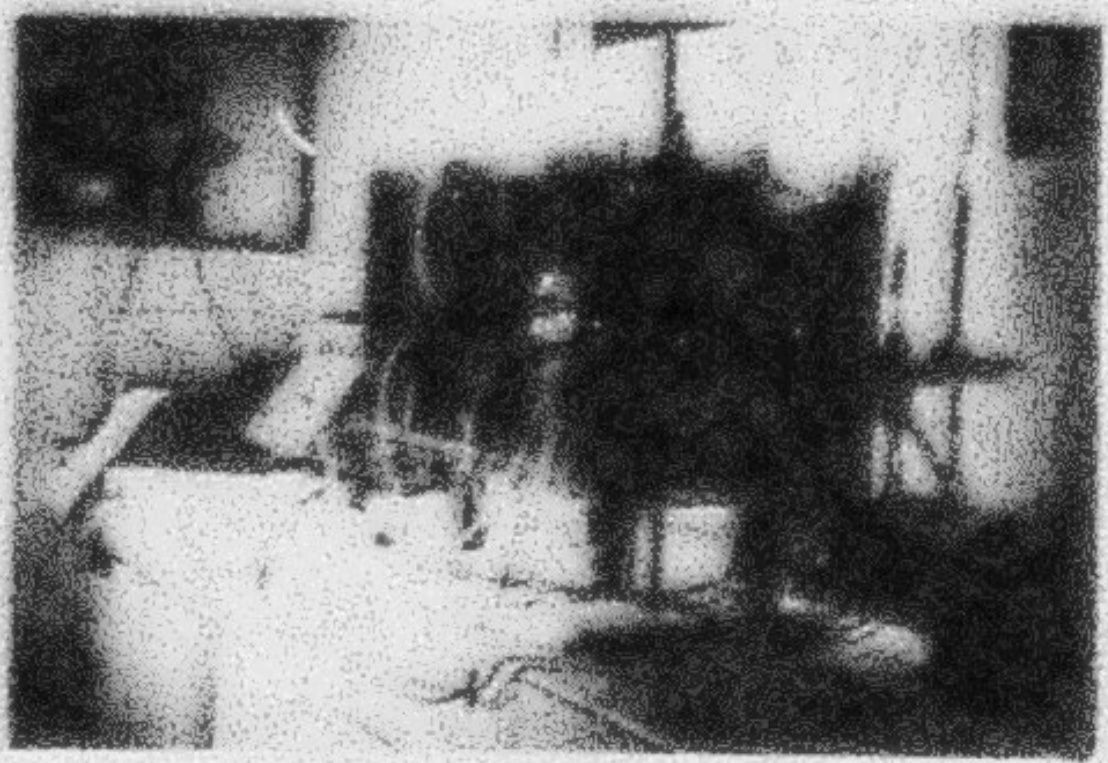


Fig. 1 : Vue schématisée du dispositif

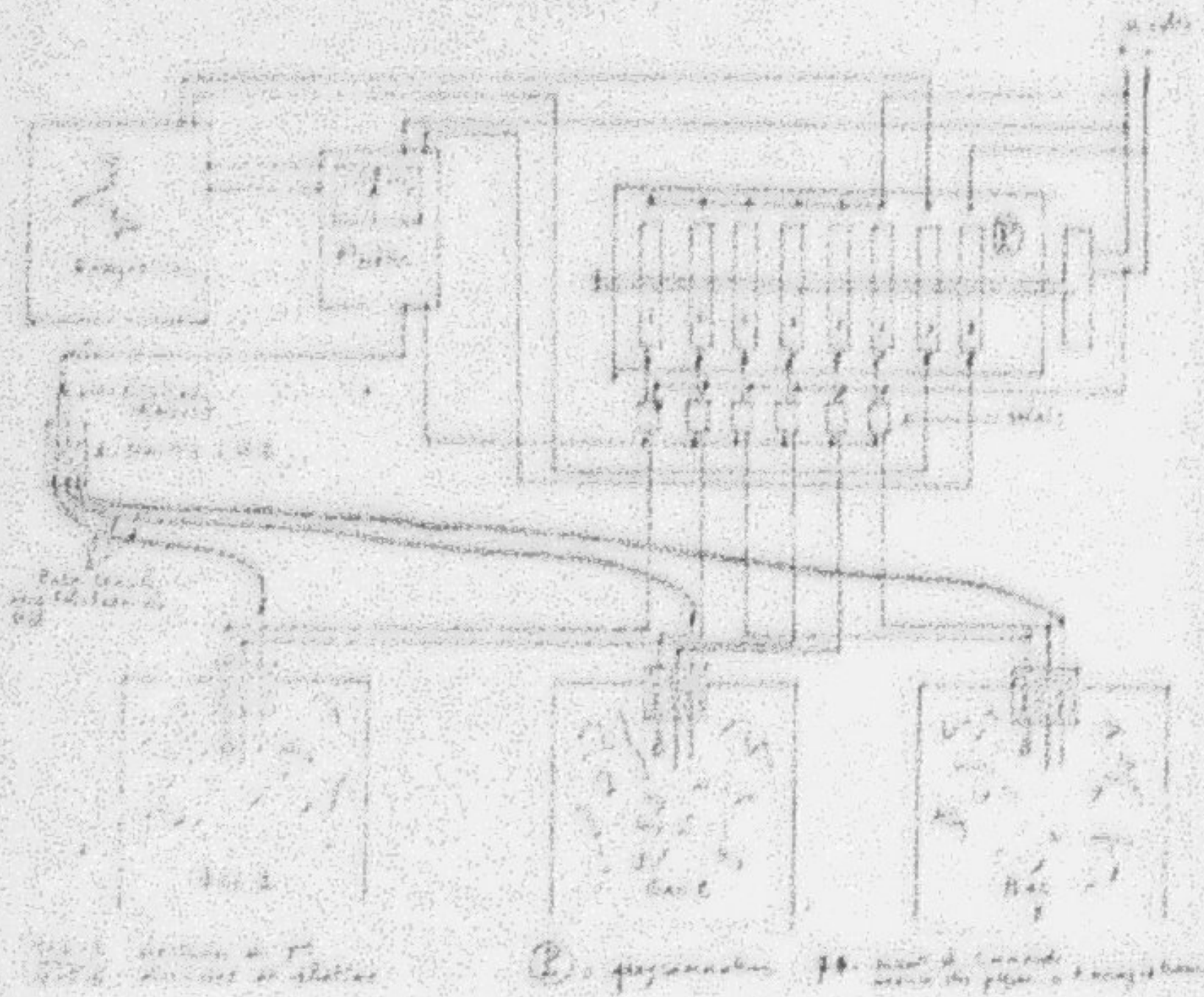


Fig. 1 - Schéma du dispositif expérimental

1.1. Contrôle de qualité de l'eau

Dans un premier temps, nous avons utilisé une électrode d'antimoine qui donne d'excellents résultats en mesures sur le terrain (1), cette électrode peut être reliée à un potentiomètre sans amplification ce qui simplifie les manipulations. Elle après avoir été mise en place dans la terre du puits ou dans un puits d'eau, nous nous sommes aperçus qu'après 3 à 4 jours les mesures devenaient faussées, en raison de la formation d'une électrode.

Dans un second temps, l'électrode de verre, type haute solidité, étant reliée à un potentiomètre sans amplification haute impédance, après cinq jours de mesures ce type d'électrode ne comporte rien.

c) L'électrode de mesure du potentiel redox

Elle consiste en un fil de platine de 1 mm de diamètre, longueur 20 cm, parfaitement poli avec de la terre d'infusoires ; le fil est fixé par soudure à l'extrémité d'un tube de verre, l'étanchéité de la jonction avec le verre est parfaite avec une couche d'araldite. A l'intérieur du tube la liaison électrique est faite par l'intermédiaire de mercure.

La vérification de la réponse de l'électrode a été faite en mesurant le E_h dans une solution étalon de fer(II)/ferrocyanure de potassium (tampon de Michaelis + 425 mV^(*)).

II.3. - Le système d'enregistrement

De fait de l'utilisation d'une électrode de verre dont la résistance intérieure est supérieure ou égale à 100 M Ω , on est obligé d'avoir recours à un amplificateur/adaptateur d'impédance ; dans notre cas nous utilisons un pH-mètre type portatif, avec zéro central et mesurant - 700/+700 mV, avec une sortie pour enregistreur de 10 V.

Les pH et les E_h sont lus en mV. Ce type de montage est très satisfaisant sur le plan des mesures qui se font pratiquement sans débit électrique au niveau des électrodes (pas de polarisation pour l'électrode E_h).

Ce même montage permet ultérieurement d'envisager l'utilisation d'électrodes ioniques spécifiques (Na^+ , SO_4^{--} , Ca^{++}).

- Les 3 postes d'électrodes installés sont "interrogés" 3 minutes toutes les heures. Cette interruption est faite par un programmeur CKOZZET, type 211-1.

- Les mesures sont inscrites sur un enregistreur à zéro central ± 500 mV, défilement du papier 1mm/minute. Pour économiser le papier, l'enregistreur ne se met en service qu'au moment des mesures.

La repérage est aisé, l'interrogation se faisant toujours dans le même ordre : pH 1, pH 2, pH 3, puis E_h 1, E_h 2, E_h 3.

- D'autre part, un contact est prévu pour relier régulièrement le pH-mètre à une valeur de f.e.m., ce qui permet de vérifier la valeur du zéro de l'appareil.

L'ensemble du matériel fonctionne en autonomie, sur batterie de 12 volts.

Les contacts de liaison entre les électrodes et l'amplificateur sont faits par l'intermédiaire de relais à très bon isolement et très bons contacts. Ces relais sont commandés successivement par le programmeur (fig.2).

(*) Les mesures de f.e.m. sont toutes exprimées par rapport à l'électrode d'hydrogène.

III. - LES MESURES

Dans le but de concilier la valeur des mesures enregistrées et le comportement des électrodes, nous avons périodiquement visité les bornes et fait les déterminations suivantes pendant 5 mois :

- Prélèvement du liquide : en surface, en profondeur, et aux différentes trons, pour dosage du fer ferreux
- Ouverture des trous 1 - 2 - 4 (le trou 3 étant fermé par un groupe des électrodes) et mes. de pH et Eh avec un appareil indépendant du système d'enregistrement : également prélèvement de petits échantillons de sol pour dosage du fer ferreux total en, du fer ferreux extractible à l'acétate d'ammonium 0,25 N à pH 3,4 (méthodes décrites en annexes).

IV. - LES RESULTATS

Ils sont consignés par jour dans les tableaux figurant p. 8, 9 et 10. Nous les avons résumés dans le tableau des moyennes ci-dessous qui fait mieux apparaître le sens de la variation, des différences observées :

Trous	Eh mV/Hz	pH	Fe ⁺⁺ en ppm dans le sol		Fe ⁺⁺ en g/l dans le liquide
			Acétate	Extraction	
1	+140 → + 80	6,4 → 5,5/5,4	5 → 10	630 → 1000	2000 → 2450
2	+650 → + 800	5,5 → 5,0	5 → 10	1050 → 1300	1050 → 850
3	+500 → + 440	4,5 → 3,9	2 → 05	1250 → 8550 10000	1400 → 1400

Fig. 1 : Tableau résumé des résultats

IV.1. - Mesures de pH

a) Comportement des électrodes

Les électrodes d'antimoine se sont très vite électrolysées : après huit jours d'immersion à demeure dans le sol, les mesures étaient erronées ; nous les avons remplacées par des électrodes de verre qui après cinq mois donnent des résultats corrects.

À l'arrêt de l'expérimentation l'électrode en place a été conservée dans un tampon de pH : les indications sont correctes, avec cependant une légère inertie de la réponse, ce qui n'est pas gênant les phénomènes à enregistrer sont lents.

b) Remarques sur les résultats

Les différences observées au début de l'expérience entre les trois bornes sont caractéristiques de ce type de sol en place dont le pH diminue nettement de la surface à la profondeur (cf résultats analytiques p.3).

[illegible]

BAC № 2

Time	Lat	Long	Alt	Temp	Wind	Clouds	Pressure	Humidity	Visibility	Remarks
00:00	34° 15' N	122° 00' W	10.0	50.0	10.0	0.0	1010.0	80%	10.0	Clear
01:00	34° 15' N	122° 00' W	10.0	50.0	10.0	0.0	1010.0	80%	10.0	Clear
02:00	34° 15' N	122° 00' W	10.0	50.0	10.0	0.0	1010.0	80%	10.0	Clear
03:00	34° 15' N	122° 00' W	10.0	50.0	10.0	0.0	1010.0	80%	10.0	Clear
04:00	34° 15' N	122° 00' W	10.0	50.0	10.0	0.0	1010.0	80%	10.0	Clear
05:00	34° 15' N	122° 00' W	10.0	50.0	10.0	0.0	1010.0	80%	10.0	Clear
06:00	34° 15' N	122° 00' W	10.0	50.0	10.0	0.0	1010.0	80%	10.0	Clear
07:00	34° 15' N	122° 00' W	10.0	50.0	10.0	0.0	1010.0	80%	10.0	Clear
08:00	34° 15' N	122° 00' W	10.0	50.0	10.0	0.0	1010.0	80%	10.0	Clear
09:00	34° 15' N	122° 00' W	10.0	50.0	10.0	0.0	1010.0	80%	10.0	Clear
10:00	34° 15' N	122° 00' W	10.0	50.0	10.0	0.0	1010.0	80%	10.0	Clear
11:00	34° 15' N	122° 00' W	10.0	50.0	10.0	0.0	1010.0	80%	10.0	Clear
12:00	34° 15' N	122° 00' W	10.0	50.0	10.0	0.0	1010.0	80%	10.0	Clear
13:00	34° 15' N	122° 00' W	10.0	50.0	10.0	0.0	1010.0	80%	10.0	Clear
14:00	34° 15' N	122° 00' W	10.0	50.0	10.0	0.0	1010.0	80%	10.0	Clear
15:00	34° 15' N	122° 00' W	10.0	50.0	10.0	0.0	1010.0	80%	10.0	Clear
16:00	34° 15' N	122° 00' W	10.0	50.0	10.0	0.0	1010.0	80%	10.0	Clear
17:00	34° 15' N	122° 00' W	10.0	50.0	10.0	0.0	1010.0	80%	10.0	Clear
18:00	34° 15' N	122° 00' W	10.0	50.0	10.0	0.0	1010.0	80%	10.0	Clear
19:00	34° 15' N	122° 00' W	10.0	50.0	10.0	0.0	1010.0	80%	10.0	Clear
20:00	34° 15' N	122° 00' W	10.0	50.0	10.0	0.0	1010.0	80%	10.0	Clear
21:00	34° 15' N	122° 00' W	10.0	50.0	10.0	0.0	1010.0	80%	10.0	Clear
22:00	34° 15' N	122° 00' W	10.0	50.0	10.0	0.0	1010.0	80%	10.0	Clear
23:00	34° 15' N	122° 00' W	10.0	50.0	10.0	0.0	1010.0	80%	10.0	Clear

IV.3. - Etude du fer ferrique dans le sol

IV.3.1. - Principe de l'analyse d'extraction

Après première extraction d'extraire par le réactif d'extraction (1) s'agit ensuite d'analyser par voie wet ou par voie sèche, en présence d'un réducteur de valence (10), une série d'échantillons pour les extraire séparément dans le réactif, selon le principe d'extraction (cf. schéma ci-dessus).

Pour cette analyse on utilise le pH 3,4 ou pH 5, en présence d'acides correspondants à pH 3,4 par l'acide chlorhydrique, et de l'acide acétique pour le pH 5, en plus, avec aussi l'ajout d'influence de l'acide ferrique sur l'extraction :

a) Influence du pH de la solution d'extraction (20 g de sol dans 100 ml d'acide) (Fig. 3)

Les chiffres consignés dans le tableau ci-dessus ont été obtenus en présence des ions de Fe^{++} ajoutés successivement croissants avec l'abaissement du pH. On peut remarquer que pour le pH trop acide (2,5) il n'y a pas d'extraction de fer ferrique puis réduction et interférence dans la dosage. Pour une valeur de pH 3,4 qui correspond à une bonne dose de solubilité de fer ferrique.

pH de la solution d'extraction	Fe^{++} extraits en ppm		
	pH 2,5	pH 3,4	pH 5
20 cm	14	18	4
40 cm	32	40	1,1
100 cm	64	107,7	1,6

Fig. 3 : Influence du pH sur l'extraction

b) Etude de l'influence de la dilution

Une prise successivement de sol (20 g environ) est prise dans un volume variable d'une solution d'acide d'extraction pH 3,4 et le fer ferrique dosé après 144 h. d'extraction. Les résultats sont donnés dans le tableau ci-dessous :

profil N°10	Fe^{++} en ppm extraits par réactif d'extraction		
	400 ml	600 ml	1000 ml
5 cm	2,58	4,43	7,4
20 cm	5,1	8,8	14,8
40 cm	1,77	3,2	7,0
100 cm	2,25	4,4	-
160 cm	3,54	2	4

Fig. 4 : Influence de la dilution sur l'extraction

Pour une prise constante, les valeurs de Fe^{++} extraits sont directement proportionnelles au volume de la solution d'extraction : ce qui implique une dilution stricte du prélèvement : poids d'échantillon constant pour un volume donné de la solution d'extraction. Pour des raisons de commodité nous avons adopté 20 g de sol frais dans 100 ml d'acide (ce qui rend le poids d'échantillon sec entre 15 et 18 g).

c) Influence du temps d'extraction (fig. 7)

Extrait de Fe	72 h	120 h	124 h	216 h	212 h	260 h
91 mg	768 ppm	819	867	868	873	891
45	105	113,8	118	125,2	129,5	118
39	37	41	47	71	78	76
70	86	89	89	93	101	107
100	88	88	91	93,2	92,7	88
180	20,4	32,4	38,4	46	39	36
225	16,5	18	11,5	11,8	12,5	10

fig. 7 / Influence du temps d'extraction.

L'extraction du fer ferreux est assez lente. Après plusieurs essais cinétiques, il apparaît que l'extraction peut être considérée comme pratiquement terminée après 120 heures. Ensuite, une légère réabsorption peut se produire pour certaines concentrations (1).

Fautes des longs temps d'extraction, on pourrait envisager une possibilité de colorimétrie de fer ferreux ; pour vérifier ceci, nous avons choisi des prélèvements de sols suivis depuis 200 heures d'extraction, arrivés à stabilisation du taux de fer extrait, et nous les avons comparés avec une solution de fer ferrique (500 mg de Fe_2SO_4 par litre) et suivi de jour en jour le taux de fer ferreux qui n'a pas varié après une semaine (cf. tableaux ci-dessous, fig. 8).

Echantillon	ppm Fe^{++} à stabilisation	Après rééquilibrage à 45 jours 5 jours
1	2,56	2,56
2	6,8	7,6
3	4,9	5,3
4	10,2	9,5

fig. 8 : Constante d'une colorimétrie de Fe^{++}

d) Conditions expérimentales

Nous avons adopté les conditions d'extraction suivantes :

- 20 g. de sol frais dans 100 ml d'acide d'acétone à pH 2,5
- 124 heures d'extraction à 3' d'angle de la lumière
- une agitation.

Il est difficile de dire si l'extraction est complète, mais la reproductibilité des résultats est bonne et laisse à penser que la méthode est valable, au tout au moins donne des résultats proportionnels à la réalité.

c) Influence du temps d'extraction (fig. 7)

Extrait de Fe	Fe	100 h	100 h	100 h	100 h	100 h
Extrait de Fe	100 h	100 h	100 h	100 h	100 h	100 h
21 g	718 g/g	819	867	868	873	891
45	105	113,8	118	125,2	129,5	118
55	37	41	47	71	78	76
70	36	59	80	93	101	107
100	68	85	91	93,2	92,7	86
180	20,4	32,4	38,3	46	39	36
225	16,5	18	11,5	11,8	12,5	10

fig. 7 / Influence du temps d'extraction.

L'extraction du fer ferreux est assez lente. Après plusieurs essais cinétiques, il apparaît que l'extraction peut être considérée comme pratiquement terminée après 100 heures. Or, il est évident que l'adsorption peut se poursuivre pour certaines conditions (1).

Pendant ces longs temps d'extraction, on pourrait envisager une possibilité de déformation de fer ferreux ; pour vérifier ceci, nous avons choisi des prélèvements de sols suivis depuis 200 heures d'extraction, arrivés à stabilisation du taux de fer extrait, et nous les avons comparés avec une solution de fer ferrique (Fe^{3+} de $Fe_2(SO_4)_3$ par l'acide) et suivis de jour en jour le taux de fer ferreux qui n'a pas varié après une semaine (cf. tableaux ci-dessous, fig. 8).

Echantillon	ppm Fe^{2+} à stabilisation	Après adsorption pendant 5 jours
1	2,56	2,56
2	6,8	7,6
3	4,9	5,3
4	10,2	9,5

fig. 8 : Constante d'une adsorption de Fe^{2+}

d) Conditions expérimentales

Nous avons adopté les conditions d'extraction suivantes :

- 20 g. de sol frais dans 100 ml d'acide d'acétone à pH 2,5
- 100 heures d'extraction à 3' de la lumière
- une agitation.

Il est difficile de dire si l'extraction est complète, mais la reproductibilité des résultats est bonne et laisse à penser que la méthode est valable, en tout ou du moins donne des résultats proportionnels à la réalité.

e) Remarque sur les résultats des bacs

Les résultats obtenus par la méthode à l'acétate suivent bien le phénomène d'engorgement dans ses manifestations ferreuses : les chiffres sont régulièrement croissants avec le temps, même avec des taux extraits faibles. Avec le genre d'extractifs que nous avons essayé, aussi bien chlorure d'aluminium qu'acétate d'ammonium, les taux de Fer ferreux extraits sont faibles. Ceci pourrait être en relation avec la nature du fer ferreux dans ces sols à pseudogley.

Dans l'extraction à l'acétate d'ammonium, il pourrait s'agir d'une réaction d'échange qui déplacerait seulement un fer ferreux facilement extractible : des dosages cinétiques devraient permettre d'affiner les résultats de cette méthode.

f) Comparaison avec les résultats obtenus in situ

Par rapport aux valeurs obtenues dans les mêmes conditions opératoires sur le sol in situ par des prélèvements effectués à la tarière au cours de l'année 75 les valeurs des bacs sont du même ordre de grandeur et comparables tout au moins au début de la période d'immersion (cf. fig. 10 ci-dessous et fig. 3, p. 7).

Fer ferreux exprimé en ppm (20 g de sol dans 100 cc d'acétate d'ammonium 0,25 N - pH 3,6 - Extraction 144 h. - dosage orthophénantroline).

date Horizons		17.3.75	30.4.75	5.6.75	25.6.75	22.7.75	10.10.75	7.11.75
A	0-30	1,11	2,49	3,62	3,18	8,18	3,01	4,80
(B) _{g21}	30-80	4,02	6,59	3,05	6,76	4,28	16,63	7,88
(B) _{g22}	80-140	1,13	4,84	3,60	3,96	4,49	15,91	2,51
(B)/C	<140	0,1	3,17	0,71	0,33	0,25	1,04	0,95

fig. 10 : Résultats de Fe^{++} dosé sur le sol en place.

Remarquons seulement ici que pratiquement dans tous les profils verticaux les valeurs tendent vers zéro en profondeur et que le fer ferreux extrait correspond bien à une évolution dans le sol lui-même, différenciant celui-ci du matériau qu'il recouvre, et dont les fluctuations dans le temps seront interprétées ultérieurement.

19.3.2. - Dosage du Fer Ferreux Total

Nous avons entrepris ces dosages pour essayer d'établir un lien entre la fer ferreux mesuré par la méthode à l'acétate et la fer ferreux total contenu dans le sol.

a) Méthode RAMBERT

Le dosage de fer ferreux en tant qu'élément limité au maximum présente difficulté, il existe pour cela de très nombreux réactifs sensibles et sélectifs, le dosage devient très délicat lorsque, c'est le cas des terres, il faut mesurer le fer ferreux : d'abord plus que pour un dosage "total" les méthodes d'oxydation sont forcément violentes entraînant des risques sérieux d'oxydation des échantillons complets, du moins partiels, ce qui est peut-être plus gênant. Ceci explique pourquoi il y a si peu de méthodes sélectives, celles qui existent agissent nettement sous oxydation : l'attaque et le dosage ce qui entraîne de nombreuses manipulations créant autant d'occasions d'oxydation.

Notre problème : l'étude de l'oxydation et des conséquences du fer dans les sols à excès d'eau, nécessitant de nombreuses prises d'échantillons, pour dans une certaine mesure, corriger la grande hétérogénéité et pouvoir faire des déterminations "ponctuelles" sur des zones réduites ; d'autre part on peut penser que le fer ferreux de formation récente étant très sensible à l'oxydation, il fallait pouvoir disposer d'une méthode présentant toute sécurité.

Ces considérations nous ont incité à appliquer, après quelques légères modifications, la méthode décrite par RAMBERT (1) basée sur l'oxydation du Fe^{++} par le chlorure d'iode et libération proportionnelle d'iode.

L'originalité de cette technique réside dans le fait que les différentes opérations : mise en "solution" de l'échantillon, extraction du fer ferreux et dosage, se font simultanément dans le même milieu, à l'abri de l'air (cf. Annexe II).

- Résultats

Nous avons été extrêmement surpris par les valeurs très élevées déterminées, impossibles à rapprocher des chiffres obtenus par l'extraction à l'acétate d'arsénium (cf. tableau des résultats p. 8 - 9 - 10).

Les valeurs étant systématiquement plus élevées pour le fer 1, riche en matière organique, il est certain que cette dernière (ce qui pouvait être prévisible), contribue à réduire le réactif à l'iode, contrairement à ce qui pouvait laisser supposer les conclusions de certains auteurs. (2)

Cette méthode n'est donc pas spécifique du fer ferreux, mais d'un "pouvoir réducteur" dans lequel est compris le fer, et pour lequel il faudrait établir la part de la matière organique : on voit que les chiffres élevés ne sont pas expliqués par la seule présence de la matière organique.

Et encore, les chiffres sont très élevés, cependant ils restent nettement inférieurs à ceux de la méthode *Winkler*, mais leur sont comparables pour les échantillons sans matières organiques (voir les tableaux, p. 1-8-9).

Dans cette méthode plus satisfaisante paraitrait à vérifier les possibilités de détermination du fer ferreux pendant la phase d'attaque.

4. Conclusion sur la teneur du fer ferreux total

Lequel est bien établi par les deux méthodes, et par une valeur très élevée de fer ferreux ; ces deux pourcentages de fer ferreux total de fer ferreux primaire contenus dans les minéraux de fer et qui se fait de savoir par caractéristiques de processus d'hydroxyde, ce qui est également corroboré par le fait que les deux extraits ont une même teneur dans les conditions de l'expérience avec la durée de l'autoxydation que ceux de la méthode *Winkler*.

[De plus de voir de la composition minéralogique, les échantillons différenciés sur des grès et argiles acides, sont constitués uniquement de quartz et d'argiles sans minéraux ferrifères ; les premières analyses de ces échantillons par diffraction des rayons X ont donné la composition suivante :

- Illite interstratifiée dominante, qui n'est ni une illite-vaucoullite, ni une illite-montmorillonite, ni une illite vraie ;
- Kaolinite ;
- Montmorillonite mal cristallisée ;
- Impuretés.

Des analyses minéralogiques plus fines devraient permettre de préciser l'origine de cette "réserve" de fer ferreux minéral] .

Ces essais posent les difficultés pour mettre au point une méthode satisfaisante ; on peut penser que la voie est dans l'utilisation de techniques cinétiques.

IV.4. - Essais de fer ferreux dans le liquide

Le dosage ne présente pas de difficulté. Cependant, l'expérience a montré qu'il était important de veiller à l'absence de contamination, la concentration la plus élevée étant de l'ordre de 100 mg/l. La différence avec la valeur réelle est de l'ordre de 1 à 2 mg/l. Les résultats sont donc en accord avec la présence d'une seule espèce ferreuse dans le liquide.

Il est intéressant de noter que les résultats obtenus sur le liquide de profondeur qui sont les mêmes que ceux obtenus sur le liquide de surface, ce qui confirme l'absence de contamination. Les résultats obtenus sur le liquide de surface sont en accord avec ceux obtenus sur le liquide de profondeur. Les résultats obtenus sur le liquide de surface sont en accord avec ceux obtenus sur le liquide de profondeur.

CONCLUSION

Ce travail nous a permis de déterminer le matériel le plus adapté à des mesures simples celles qui peuvent être faites sur le terrain.

Les résultats obtenus sont nombreux, mais ils n'étaient pas notre but principal. Cependant, ils nous ont permis de constater que les points qui doivent être soignés, et qui sont de nature à poser des problèmes de dosage. Les différents modes d'extractions de fer ferreux sont employés simultanément sur différents types de sols hydromorphes en vue de caractériser par des critères analytiques l'existence des processus d'hydromorphie dans les sols forestiers de la toundra septentrionale.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 - G. S. SHERMAN - 1974 -
Direct determination of ferric iron in silicate rocks and minerals by iodine perchlorate.
Anal. Chem. Vol. 46 Pt. 6, May, p. 181.
- 2 - G. S. SHERMAN - 1976 -
Volometric determination of ferric iron by means of potassium iodate.
J. Am. Chem. Soc. 98: 30-38.
- 3 - G. S. SHERMAN - 1976 -
Volometric iodate methods.
Chemical Catalog Co, Inc. NEW-YORK.
- 4 - G. S. SHERMAN - 1964 -
Analyst (London) 91, 1969 pp. 155 - 161.
- 5 - VISUAL TITRATION, FOLLOWING THE MODIFIED COLD ACID DECOMPOSITION OF
NICKEL (Ref. 40, Sec. 6.11).
(Laboratoire de Géochimie, ORSTOM, P. 2107A)
- 6 - G. S. SHERMAN - 1960 -
Techniques in sedimentary geochemistry : (2) Determination of the ferric
iron contents of carbonaceous shales.
Journal of Sedimentary Petrology, vol. 30 n° 4, pp. 601-612.
- 7 - J. P. VIZIER - 1974 -
Contribution à l'étude des phénomènes d'hydromorphie. Recherche de relations
entre morphologiques existant dans un type de séquence de sols hydromor-
phes peu humides au Tchad (1° - 1° et 3° parties).
Etiologie ORSTOM - Biologie. Vol. 22 n° 2 - 3/4.
- 8 - Fleming et al - 1971 -
The effect of humic acids on the rate of the Fe³⁺ - Fe²⁺ redox reaction.
- 9 - WILSON D. J. and WILSON D. J. - 1969 -
Chemistry of waterlogged soils. I. Changes in oxidation - reduction
potentials of the soils on submergence ; influence of pH and organic
matter.
J. Soil. Water. Conserv. 13 pp. 41-48.

10 - DOYLE J. P. - JOURNAL J. - 1975 -

Efforts de la dynamique de l'eau dans les poly à haute d'eau.
 sous pression.
 (DOYLE/DOYLE - 1975 - 40 p.)

11 - WYCHERLY J. - 1968 -

A new method for decomposition and comprehensive analysis of silicates
 by atomic absorption spectrometry.
 Analytical Chemistry Vol. 40 - N° 11.

ANNEXES

ANNEXE 1 - DOSSAGE DU FER FERREUX : METHODE A L'ACETATE D'AMMONIUM

Conditions opératoires :

L'influence de divers facteurs sur les quantités de Fe^{++} extrait nous a menés à définir une méthodologie stricte de manipulation.

- Les prélèvements sont obligatoirement faits à la tarière et non dans des fosses préalablement ouvertes, même en y prélevant latéralement avec une fine tarière demi-cylindrique.

- Les prises d'échantillons, pesées au trébuchet (20 g de sol frais) sont immédiatement immergées dans 100 ml d'une solution d'acétate d'ammonium 0,25 N à pH 3,6.

Au laboratoire, il est prévu une ou deux agitations pour bien disperser les échantillons qui sont conservés à l'abri de la lumière. L'extraction dure 140 à 150 heures.

Dosage :

Il se fait sur une prise d'essai du liquide d'extraction de 10 ml à laquelle on ajoute 0,5 ml de solution d'acétate de sodium 2 N et 0,5 ml de solution d'orthophénantroline à 0,5 % dans l'eau distillée.

La lecture colorimétrique est faite après 30 minutes à la longueur d'onde 490 nm dans un tube de 1 cm. La sensibilité est bonne et peut être augmentée en utilisant une cuve d'absorption. On dose ainsi de 1 à 40 μ g de Fe^{++} dans la prise d'essai.

Courbe d'étalonnage : (cf. p. 22)

Table of the Properties of the

Isotopes of the Element

Hydrogen

Found in the

Isotopes of the Element

Hydrogen

Found in the

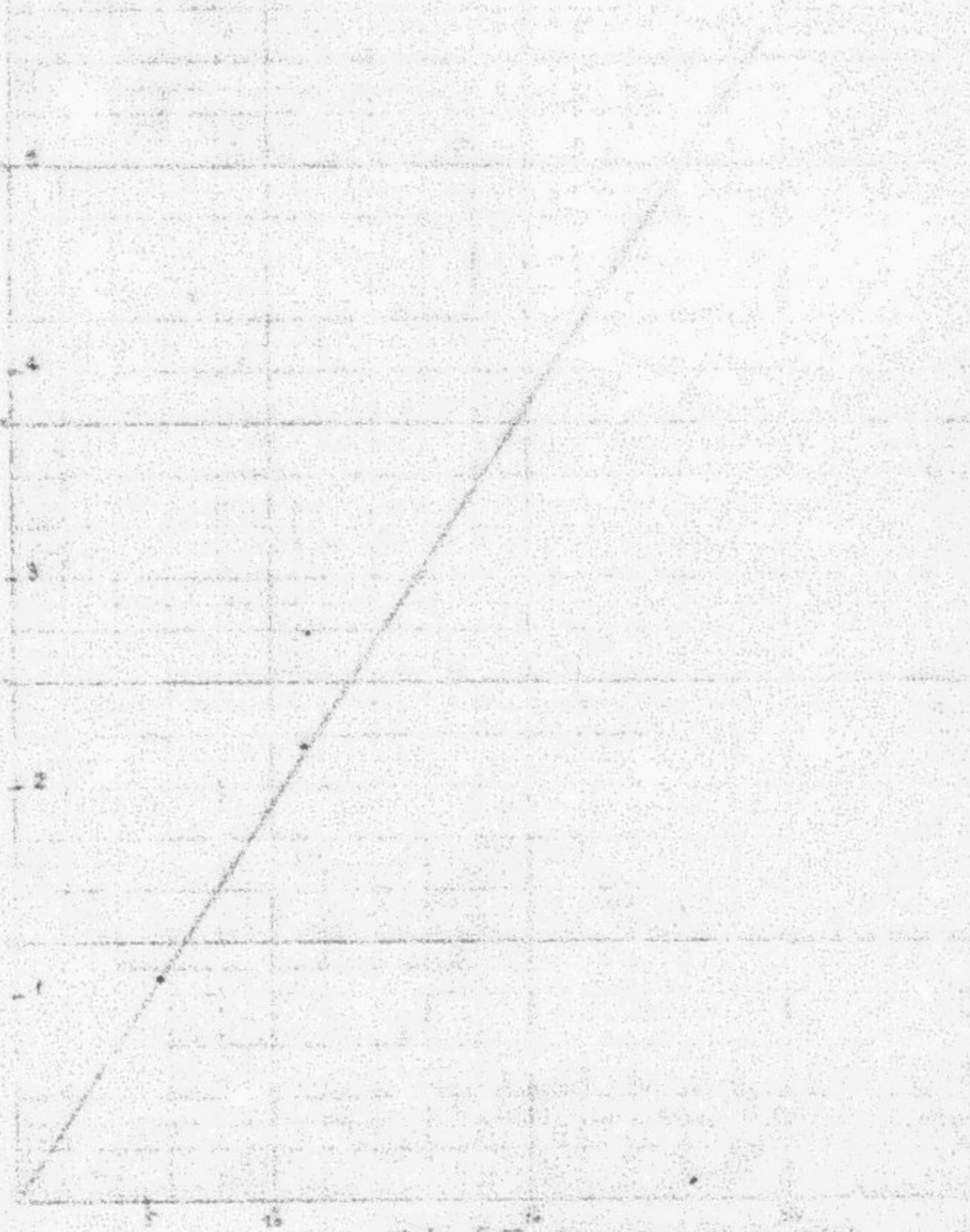


Table of the Properties of the

ANNEXE II : DONNÉES DE VUE VISUELLE (TOTAL : 100000 ANNEES II)

PRÉPARATION DE LA RÉACTION

L'originalité de la méthode réside dans le fait que les différents réactifs : eau ou solution de l'hydrogène, extraction de fer ferreux et usage de l'air atmosphérique dans le même milieu, à l'abri de l'air, sont sans risque d'oxydation.

La réaction employée pour la mesure du fer ferreux est une réaction d'oxydation par la chlorure d'iode, cette réaction exclusivement employée avec succès par PERLIN (1) dans des dosages volumétriques, est quantitative et s'accompagne d'une libération proportionnelle d'iode.



L'iode libéré aux extrait du milieu réactionnel par un volume connu de tétrahydrofur de carbure. La coloration violette est déterminée par mesure colorimétrique à 660 nm, cette coloration est très sensible et intense.

Le chrome et le manganèse présents dans les sols n'interfèrent pas ; de même les acides décomposables lesquels peuvent être recueillis le fer (carbonate...) sans avoir atteint les milieux en quantités importantes.

La matière organique fraîche ou milieu très acide ne gêne pas la mesure de l'iode et de l'air ; les quelques acides organiques libres n'affectent pas la mesure de l'iode ; la fer ferreux en même réaction.

Cette méthode par mesure colorimétrique, permet en outre, de déterminer de 0,5 mg de Fe^{2+} , jusqu'à 4 mg, dans le volume d'extrait. Avec une prise d'extrait de 1 g, la sensibilité sera 500 p.p.m. ou 0,051 mg Fe^{2+} .

EXAMEN :

Dans les sols où l'on veut suivre la formation du fer ferreux lors de phénomènes de réduction, il est possible d'effectuer l'attaque en l'absence d'acide fluorhydrique. La sensibilité est augmentée à 0,25 mg (soit 250 p.p.m.).

En effet, on peut penser que dans ce cas le fer est facilement attaqué n'étant inclus dans aucun minéral.

PRÉPARATION DES RÉACTIFS (3)

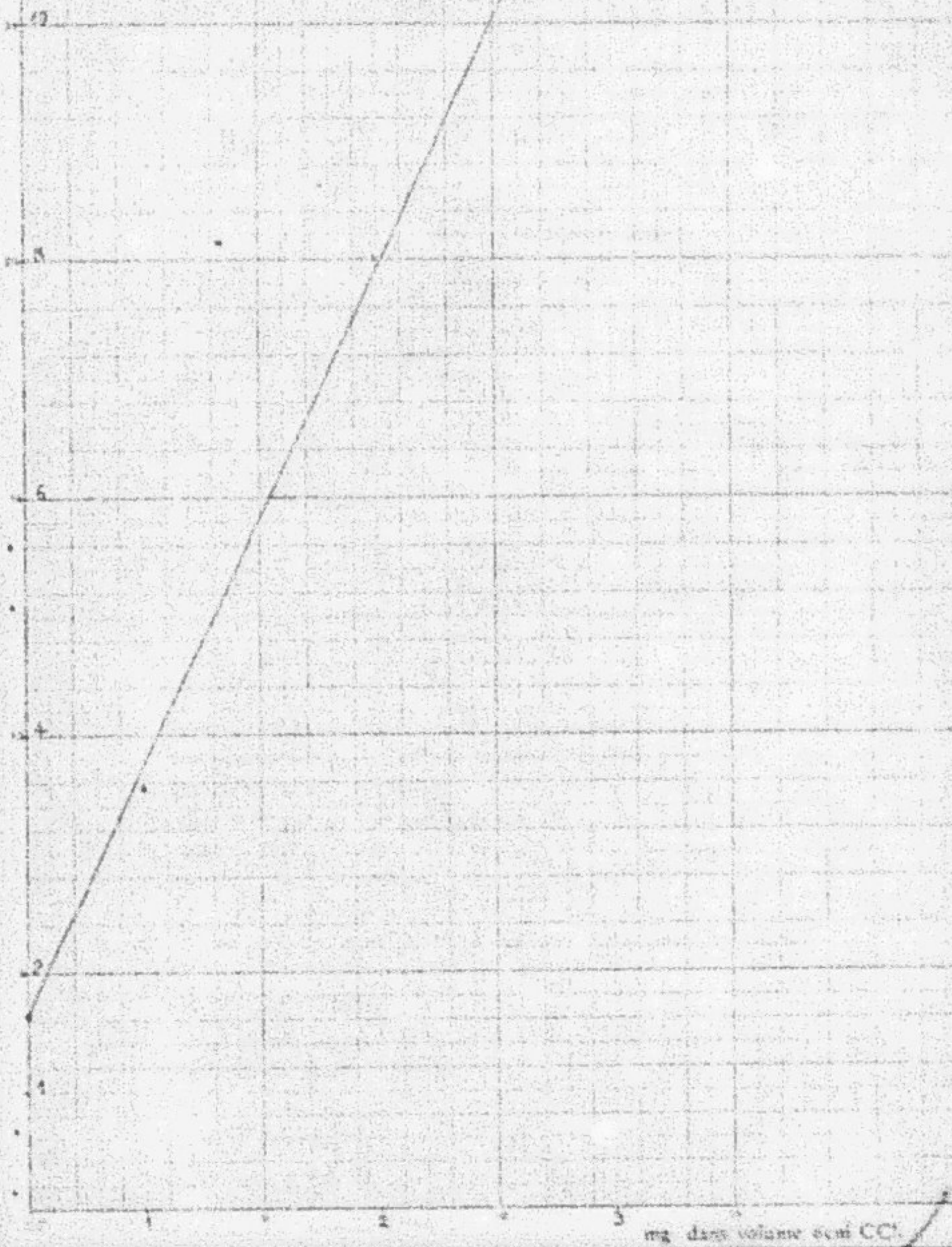
1) Le chlorure d'iode : Cette préparation demande beaucoup de soins et nécessite des précautions très strictes, principalement l'absence de pollution atmosphérique par le l'iode réactif.

DOSEAGE DU FER

Microchimique

Méthode BANERJEE

Courbe d'étalonnage



ANALYSE DE LA BOMBE DE PARR - MONTAGE & UTILISATION

Cette notice est destinée aux utilisateurs de la bombe de Parr, elle ne doit pas être utilisée sans la lecture de la notice de la bombe de Parr.



Montage de la bombe de Parr



BOMBE DE PARR

ANALYSE

Dans la bombe de Parr, on introduit dans la bombe d'acier une certaine quantité de l'échantillon, tel que précisé dans la notice de la bombe de Parr, et la bombe est utilisée pour la détermination de l'acidité.

Ajouter 10 ml d'acide chlorhydrique à 10 %

Remettre la bombe, mettre à l'ébullition à 170° pendant 1 heure.

Sortir la bombe de l'ébullition. Attention refroidir.

Quand, commencer rapidement avec une fiole jaugée de 100 ml.

Ajouter le réactif avec de l'eau distillée, fraîchement bouillie.

Reactif colorimétrique

Pour l'essai variable, à partir de la solution ajoutée à 100 ml

on prélève 5 ml

Ajouter 1,5 g de solution d'acétate de sodium (à cette quantité pour être variable en fonction de la prise d'eau pour ajustement du pH entre 3 et 5).

Introduire dans la solution (B) versée (à l'aide de la pipette) une l'absorption en cuve de 1 cm à 420 nm.
Estimer d'absorption p. 10).

Intensité de l'absorption en fonction de la concentration en ions

Condy. 245-246



FIN

31

VUE