



HAL
open science

L'altération des formations glauconieuses dans le vignoble du Val de Loire : quelques aspects de la libération du fer et application agronomique

Christian Courbe, Rene R. Morlat, Jacqueline Robichet, Gérard Venin

► To cite this version:

Christian Courbe, Rene R. Morlat, Jacqueline Robichet, Gérard Venin. L'altération des formations glauconieuses dans le vignoble du Val de Loire : quelques aspects de la libération du fer et application agronomique. *Agronomie*, 1982, 2 (8), pp.745-754. hal-02728259

HAL Id: hal-02728259

<https://hal.inrae.fr/hal-02728259v1>

Submitted on 2 Jun 2020

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

L'altération des formations glauconieuses dans le vignoble du Val de Loire : quelques aspects de la libération du fer et application agronomique

Christian COURBE (*), René MORLAT (**), Jacqueline ROBICHET (**), & Gérard VENIN (**)

(*) Université de Poitiers, Laboratoire de Pédologie, 40, avenue du Recteur Pineau, F 86022 Poitiers.

(**) I.N.R.A., Station d'Agronomie, Beaucozéz, F 49000 Angers.

RÉSUMÉ

*Glauconie,
Altération,
Smectites ferrifères,
Extraction du fer,
Chlorose ferrique,
Vigne.*

Dans le vignoble du Val de Loire les terrains sédimentaires contenant des niveaux riches en glauconie sont relativement abondants. Le bon comportement agronomique de la vigne plantée dans ces sols, en particulier vis-à-vis de la chlorose ferrique, nous a incités à entreprendre une étude minéralogique et chimique de l'altération des matériaux glauconieux. En milieu non carbonaté, il y a déstabilisation de la glauconie avec passage à un plasma argileux très abondant, riche en smectites ferrifères et interstratifiés. En milieu carbonaté, l'altération est beaucoup moins poussée du fait de la présence de calcium. Au cours de l'altération, il y a libération du fer et du potassium. Une grande partie du fer se trouve à l'état facilement extractible dans les horizons riches en interstratifiés et smectites ferrifères. Des essais de cinétiques d'extraction montrent que la libération du fer à partir de ces matériaux est constante avec absence de palier d'extraction.

SUMMARY

*Glauconite,
Weathering,
Iron smectites,
Iron extraction,
Lime induced chlorosis,
Vine.*

Weathering of glauconeous rocks in Loire valley vineyards : some aspects of iron release

Glauconeous rocks are numerous in the Loire Valley vineyards. When vine is planted in calcareous soils derived from glauconeous chalks, little or no lime-induced chlorosis is observed. In order to explain this, we have made a mineralogical study of two types of glauconeous profiles (calcareous and non-calcareous profiles), with special reference to the behaviour of iron.

In the non-calcareous medium, weathering of the glauconite began by a loss of potassium and iron. We then obtained a layer of « glauconeous plasma » and « secondary clayey plasma ». The « glauconeous plasma » layer was composed of smectites with Fe interlayers. In the calcareous medium, glauconite weathering was slight because the presence of calcium limits the alteration of glauconite. A major part of the iron was easily extractable by complexing products or by water from the Fe smectites horizons. Kinetics curves showed a constant release without an iron extraction plateau.

I. INTRODUCTION

Les terrains sédimentaires contenant des matériaux glauconieux sont relativement fréquents dans la partie ouest du Bassin parisien. Le vignoble du Val de Loire est, pour partie, établi dans les sols issus ou contenant à profondeur variable des horizons riches en glauconie (fig. 1). Les formations glauconieuses sont soit associées à des milieux carbonatés (craies glauconieuses, marnes glauconieuses, sables glauconieux, calcaires), soit à des milieux riches en quartz (sables verts). Dans le Val de Loire, les étages géologiques présentant des faciès glauconieux se rencontrent surtout dans le Cénomaniens et le Turonien.

Des travaux antérieurs (DUPONT, 1978 ; DUPONT *et al.*, 1979) concernant le comportement de la vigne dans les sols calcaires de la région ont mis en évidence l'absence de symptômes de chlorose ferrique dans les vignobles plantés en sols issus de l'altération de craies glauconieuses, tandis que des chloroses graves étaient observées sur vignes situées

dans des craies limono-argileuses très pauvres en glauconie. Pour fournir certains éléments d'explication des différences de comportement de la vigne selon le type de craie, nous avons donc entrepris une caractérisation des stades de déstabilisation des matériaux glauconieux en milieu carbonaté et non carbonaté et nous avons suivi plus particulièrement « le devenir » du fer au cours de l'altération (Recherches financées en partie par contrat DGRST 0438/7870651).

II. MATÉRIELS ET MÉTHODES

Nous avons étudié 2 profils d'altération de matériaux glauconieux (milieu carbonaté et non carbonaté) que l'on rencontre dans les « sables verts » du Turonien supérieur de la région de Saumur (Maine-et-Loire).

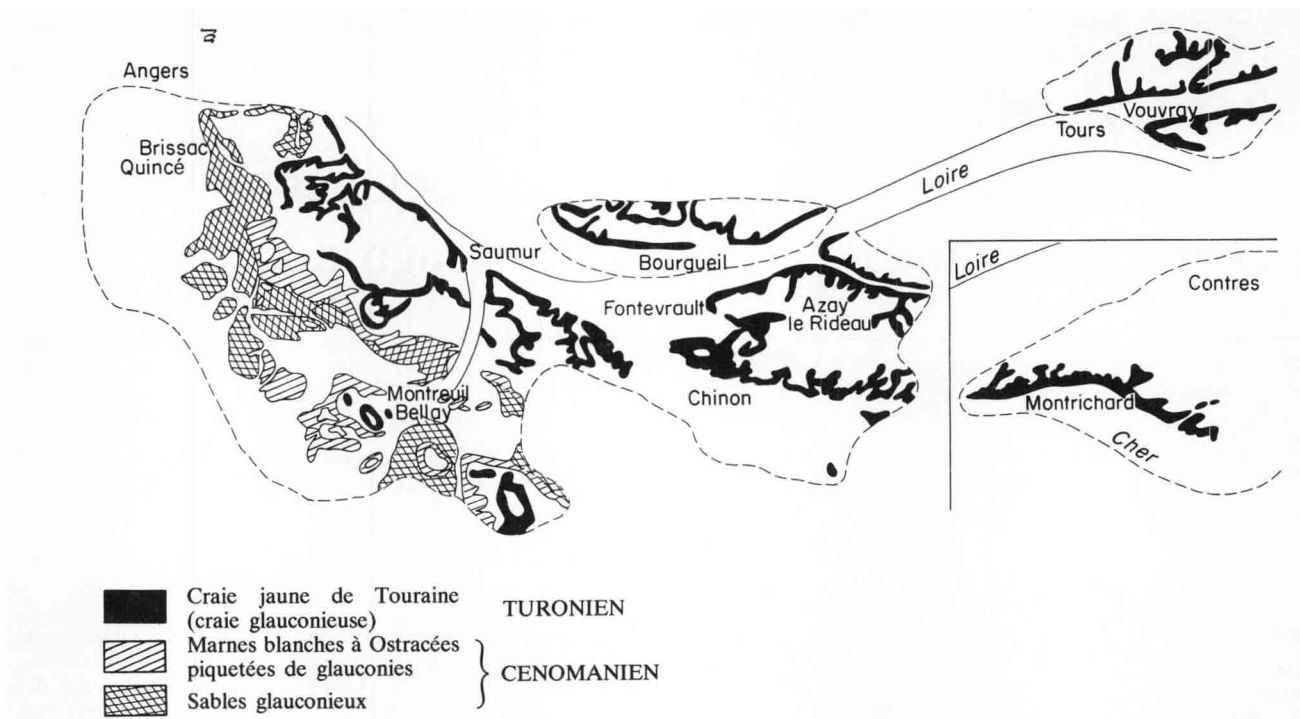


Figure 1

Extension des formations glauconieuses dans le vignoble de la moyenne vallée de la Loire.

Map showing glauconeous formations in the vine-growing area of the Middle Loire Valley.

A. Séparations granulométriques

L'analyse granulométrique classique a été faite sur tous les horizons des 2 profils. Nous avons réalisé une séparation par décantation à l'eau des fractions inférieures et supérieures à 2 μ . Dans la fraction granulométrique la plus importante (100 à 200 μ), nous avons isolé, d'une part les glauconies, d'autre part le quartz, par triage magnétique (appareil FRANTZ) et passage aux ultrasons suivant la méthode ODIN (1975). Deux lots de glauconies ont été obtenus : l'un, très magnétique (0,35 mA), riche en glauconie peu altérée, et l'autre, moins magnétique (0,5 mA). Le 1^{er} lot a été soumis à une étude diffractométrique aux rayons X à l'aide d'appareils CGR et PHILIPS à anticathode au Cobalt. Des analyses thermiques différentielles et thermogravimétriques ont été effectuées pour identifier les oxydes et hydroxydes de fer présents.

La fraction inférieure à 2 μ , extraite par siphonnage, a été également étudiée en diffraction aux rayons X après les traitements suivants :

- déferrification au citrate dithionite (DE CONINCK & HERBILLON, 1969),
- saturation Mg et K (ROBERT & TESSIER, 1974),
- traitement au lithium (test HOFFMAN-KLEMEN, 1950),
- saturation à l'éthylène glycol.

B. Réalisation de lames minces

Des lames minces ont été faites dans tous les horizons pour l'étude pétrographique et micromorphologique. Elles ont servi de support pour les analyses à la microsonde électronique. Pour cela, nous avons utilisé un appareil CAMECA MS 46 équipé d'un système dispersif d'énergie Si Li (TRACOR NORTHERN INSTRUMENT). On utilise un courant d'excitation des électrons de 15 kV, avec un courant image

de 1 à 1,5 nanoampère. Le traitement des données utilise le programme ZAF avec correction des effets de numéro atomique, absorption et fluorescence.

C. Les analyses chimiques

L'analyse chimique des éléments totaux a été réalisée par la méthode de JEANROY (1972) sur la roche, les glauconies séparées et la fraction inférieure à 2 μ . La perle obtenue au four à induction est dissoute dans l'acide nitrique. Le dosage des éléments est fait par spectrophotométrie de flamme et d'absorption atomique (appareil PERKIN ELMER-107). Les résultats concernant les constituants chimiques sont exprimés en pourcentage d'oxydes et les formules structurales des glauconies qui en sont déduites tiennent compte des pertes d'eau enregistrées par analyses thermopondérales.

La caractérisation du fer mobilisable a été effectuée à l'aide de différents extractifs déjà utilisés par plusieurs chercheurs :

- l'eau permutée,
- l'EDTA (acide éthylènediaminetétraacétique, sel disodique) 0,02 M à pH = 4,8,
- le DTPA (acide diéthylènetriaminepentaacétique) 0,005 M à pH 7,3,
- l'oxalate d'ammonium N/5 à pH = 6,5, dans les conditions du laboratoire.

L'extraction du fer est faite selon la méthode suivante :

- agitation rotative (40 tr/mn) de la solution dans l'ambiance du laboratoire,
- rapport sol/solution de 1/80,
- temps de contact de 30 mn.

A la suite de nombreux essais (COURBE, 1980), la centrifugation a été préférée à la filtration pour éliminer des

microparticules (micelles argileuses en particulier), dans les solutions d'extraction. L'emploi de cette technique est apparu indispensable dans le cas d'extractifs à faible pouvoir de floculation. Une étude concernant l'influence de la vitesse de centrifugation sur la quantité de fer présent dans la solution d'extraction a conduit au choix d'une accélération de 20 700 g pendant 15 mn, qui correspond à l'amorce d'un palier.

La quantité de fer extrait varie selon l'extractif employé. Nous avons pu montrer (MORLAT & COURBE, 1981) que l'EDTA mobilise une fraction de fer relativement représentative de celle absorbée effectivement par la vigne, sans que, pour cela, nous connaissions exactement sa forme chimique.

Le fer extrait est dosé par spectrophotométrie d'absorption atomique à l'aide d'un appareil VARIAN TEKTRON.

III. RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

A. Processus de déstabilisation de la glauconie

1. Cas des formations glauconieuses non carbonatées

Le profil étudié présente une succession d'horizons qui est la suivante :

A la base, la roche mère (zone 1a, fig. 2) est constituée par un sable glauconieux micacé dont la granulométrie est

caractérisée par l'abondance de la fraction 100-200 μ . Le quartz et les glauconies sont prédominants (fig. 2), alors que les plasmas glauconieux et secondaire argileux sont peu représentés. Ce sable glauconieux est sillonné de veinules rouilles et argilisées (zones 1b, 1c, 1d).

La zone 2 a les caractéristiques de la zone 1, mais avec une couleur plus ocre.

La zone 3 du profil, d'une épaisseur de 40 cm, correspond à une transition texturale entre la roche mère et les horizons supérieurs, avec un développement plus grand du plasma glauconieux défini par les mêmes caractères optiques que les glauconies mais sans contours nets.

La zone 4 (30 cm d'épaisseur) est caractérisée par un développement des différents types de plasmas avec apparition de concrétions ferrugineuses (zone 4b) et une diminution très importante du quartz. La teneur en argile avoisine 30 p. 100.

La zone 5 (55 cm) présente une structure prismatique très nette consécutive à une augmentation du plasma secondaire argileux, qui confère à cet horizon une teinte grisâtre (zone 5a). Ce dernier est parcouru de veinules rubéfiées (zone 5b) et présente à son sommet une zone blanchie fortement structurée (zone 5c).

Enfin, ce profil est surmonté par des colluvions sablo-argileuses (zone 6) qui provoquent une discontinuité tant dans la nature du matériau que, semble-t-il, dans les phénomènes d'altération.

Les observations microscopiques font état de 2 voies dans la déstabilisation de la glauconie consécutive à la diminution des teneurs en potassium. La roche saine est constituée par du quartz et des glauconies dont la composition oscille entre celle des glauconies ouvertes et celle des interstratifiés ferrifères les plus potassiques (ces derniers correspondant à la fraction la moins magnétique (0,5 μ) (fig. 3)). On peut considérer que ces glauconies sont de type désordonné (BURST, 1958 ; ODIN, 1975), car aux rayons X, le pic (001) est ouvert vers les petits angles ; les pics (11 $\bar{2}$) et (112) sont faibles et le pic (003) peu intense (fig. 3). Les analyses des glauconies séparées montrent qu'elles ne contiennent que 0,6 atome de potassium par demi-maille (tabl. 1), soit 6,7 p. 100 d'oxyde de potassium pour les espèces les plus magnétiques. Ceci est confirmé statistiquement par les analyses à la microsonde (tabl. 2), qui montrent une fluctuation entre 0,54 et 0,66 atome de potassium par demi-maille. Les teneurs en fer des glauconies varient entre 20 et 24 p. 100 d'oxyde de Fe₂O₃. Les fluctuations de K et Fe dans les glauconies se font dans le même sens. La fraction inférieure

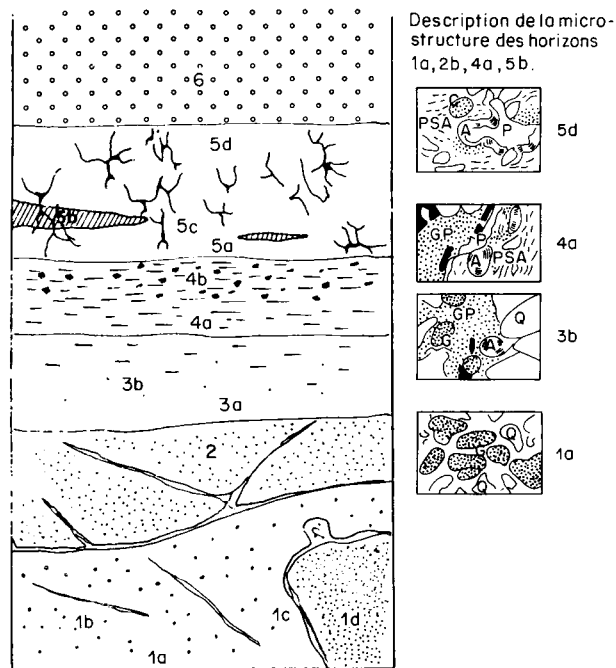


Figure 2
Présentation du profil d'altération de Chacé sur sable siliceux glauconieux (Turonien supérieur).
Profile of glauconite weathering in non-calcareous medium (upper Turonian).

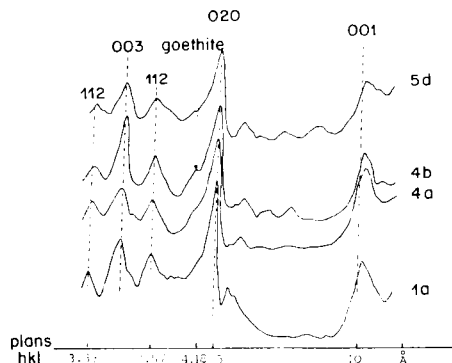


Figure 3
Diagrammes de rayons X des glauconies dans les horizons 1a, 4a, 4b, 5d, après séparation au trieur magnétique Frantz. (0,35 mA).
X-ray diffraction patterns of glauconites of 1a, 4a, 4b, 5d horizons, separated by magnetic treatment (0.35 mA).

TABLEAU 1

*Formules structurales des glauconies triées au Frantz (0,35 mA).
(Résultats exprimés en atomes, sur la base de 11 oxygènes).
Glauconite composition after magnetic separation (0.35 mA).*

	1a	1b	1c	1d	2	3a	3b	4a	4b	5a	5b	5c	5d
Si	3,67	3,74	3,71	3,71	3,75	3,72	3,73	3,70	3,56	3,57	3,57	3,53	3,69
Al	0,74	0,74	0,75	0,86	0,74	0,80	0,77	0,75	0,69	0,76	0,87	0,84	0,84
Ti	0,03	0,02	0,02	0,02	0,01	0,01	0,02	0,04	0,05	0,04	0,14	0,03	0,04
Fe ³⁺	1,20	1,16	1,19	1,08	1,13	1,12	1,13	1,15	1,41	1,40	1,14	1,42	1,09
Fe ²⁺	0,04	0,03	0,05	0,05	0,04	0,04	0,05	0,06	0,06	0,03	—	0,02	0,03
Mn	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Mg	0,26	0,25	0,24	0,24	0,25	0,25	0,25	0,25	0,22	0,19	0,23	0,17	0,23
Ca	0,05	0,05	0,05	0,05	0,06	0,06	0,06	0,05	0,06	0,07	0,07	0,08	0,08
Na	0,02	—	—	—	0,01	—	0,01	0,01	—	—	0,01	—	0,02
K	0,60	0,58	0,56	0,57	0,59	0,58	0,58	0,61	0,56	0,48	0,49	0,43	0,58

TABLEAU 2

Analyses chimiques des glauconies du sable sain (1a) par la microsonde électronique.

(Résultats exprimés en atomes sur la base de 11 oxygènes ; moyennes et intervalles de confiance au risque 5 %.)

Chemical analysis of glauconites from non-altered sand (1a) by electronic microprobe.

Eléments	Glauconies vertes	Glauconies brunes
Si	3,62 ± 0,025	3,64 ± 0,05
Al	0,84 ± 0,044	0,80 ± 0,042
Ti	0,01 ± 0,003	0,01 ± 0
Fe	1,13 ± 0,052	1,17 ± 0,064
Mn	0,01 ± 0	0,01 ± 0
Mg	0,38 ± 0,026	0,36 ± 0,026
Ca	0,052 ± 0,013	0,054 ± 0,007
Na	0,098 ± 0,022	0,11 ± 0,017
K	0,60 ± 0,060	0,59 ± 0,03

à 2 μ est réduite et constituée d'une phase micacée associée à une smectite.

A partir de ce matériau, nous pouvons considérer 2 étapes dans l'altération :

a) Le stade du plasma glauconieux bien représenté dans l'horizon 4 qui correspond au passage des glauconies aux interstratifiés désordonnés. Il s'accompagne, comme il sera montré ci-après, d'une modification structurale des glauconies par perte de potassium et ouverture des feuillets. Elle entraîne une hydratation mise en évidence par thermogravimétrie (tabl. 3).

Les analyses thermogravimétriques ont été effectuées sur les lots les plus magnétiques et après dispersion aux ultrasons. On peut penser que les pertes de poids enregist-

trées sont surtout dues aux modifications structurales des glauconies (ouverture des feuillets). Le plasma glauconieux, difficile à extraire, présente des spectres de diffraction aux rayons X après traitement à l'éthylène-glycol qui traduisent un déplacement du pic (001) vers les petits angles (fig. 4). Il y a donc une augmentation du pourcentage de feuillets gonflants. Les analyses réalisées à la microsonde électronique montrent que le chimisme de ce plasma varie d'une composition de glauconie désordonnée à celle d'un interstratifié ferrifère tel que l'a décrit BURST (1958). Il y a diminution du fer et du potassium (fig. 5) lorsqu'on considère successivement les glauconies, le plasma glauconieux et enfin le plasma argileux de l'horizon 4a. Si l'on représente les résultats obtenus à la microsonde électronique pour les différentes phases minérales qui constituent l'horizon 4a, dans le diagramme Al Fe α K proposé par VELDE (1977) à la suite de travaux sur la synthèse des minéraux glauconieux, nous pouvons remarquer (fig. 6) un passage progressif depuis les glauconies saines jusqu'à la composition chimique d'interstratifiés alumineux et ferrifères dans le plasma glauconieux.

b) Le stade du plasma secondaire argileux qui atteint son développement maximum dans les horizons 5, alors que le plasma glauconieux y disparaît pratiquement. La proportion des minéraux gonflants augmente et provoque la structuration du matériau (structure prismatique). Dans la fraction inférieure à 2 μ , on note une association smectite à substitutions octa et tétraédriques, mica, kaolinite. Cette dernière apparaît nettement dans les diffractogrammes (fig. 7). Il y a également décroissance de la phase nontronitique au profit de la phase montmorillonitique comme le prouve la diminution du pic à 17 Å obtenu avec le test HOFFMAN-KLEMEN (lithium à 330 °C) (fig. 7). Ceci est en relation avec une chute des teneurs en fer et potassium par rapport au plasma glauconieux (tabl. 4).

Ces différents résultats permettent donc de mettre en

TABLEAU 3

*Pertes d'eau totale (en % du poids initial) observées par thermogravimétrie concernant les glauconies des différents horizons.
Thermogravimetric analysis of glauconites.*

1a	1b	1c	1d	2	3a	3b	4a	4b	5a	5c	5d
8,66	10,22	10,80	10,98	10,70	10,90	10,41	10,13	10,28	11,56	13,04	12,18

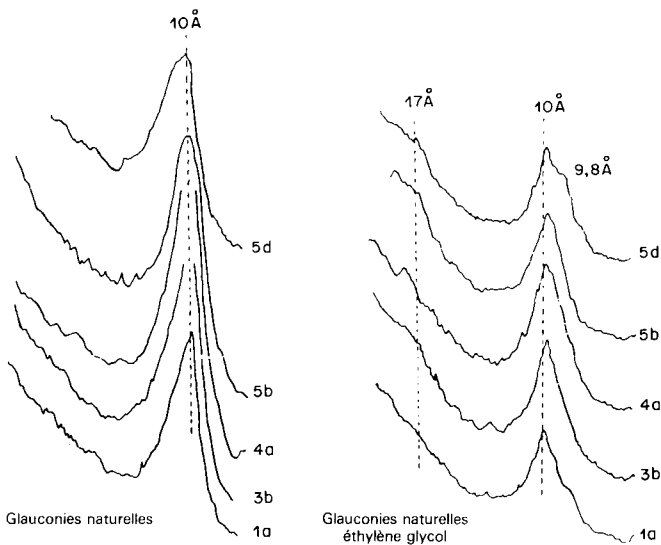


Figure 4
Diagrammes de rayons X des glauconies dans les horizons 1a, 3b, 4a, 5b, 5d.
X-ray diffraction patterns of glauconites of 1a, 3b, 4a, 5b, 5d horizons.

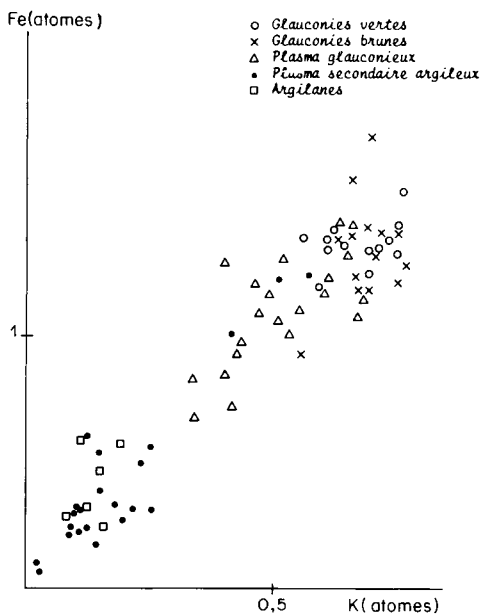
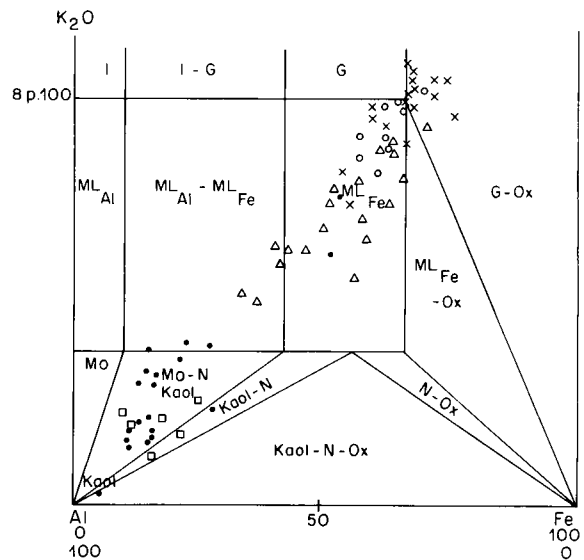


Figure 5
Relation entre Fe et K dans différentes phases minérales de l'horizon 4a.
Fe and K relationship for various mineralogical phases in the 4a horizon.

évidence l'altération très progressive des minéraux glauconieux, marquée par plusieurs stades caractéristiques.

La 1^{re} étape (ou stade du plasma glauconieux) correspond, par simple diminution de la teneur en potassium et en fer, à une modification structurale des glauconies qui aboutit à la formation d'interstratifiés désordonnés dont la composition chimique est celle d'un mélange d'interstratifiés ferri-fères et aluminés.

La 2^e étape (ou stade du plasma secondaire argileux), avec diminution importante du pourcentage de potassium, correspond à la formation de phases smectitiques remplaçant la phase micacée de départ. Les produits ultimes de la



- G : glauconie
- Ox : oxyde de fer
- I : illite
- ML : interstratifié
- N : nontronite
- Mo : montmorillonite
- Kool : kaolinite

Figure 6
○ glauconies vertes, (×) glauconies brunes, (Δ) plasma glauconieux, (●) plasma secondaire argileux, (□) argilanes, de l'horizon 4a dans le système Al, Fe αK proposé par VELDE (1977).
○ green glauconites, (×) brown glauconites, (Δ) glauconeous plasma, (●) secondary clayey plasma, (□) argilans of 4a horizon in the VELDE Al, Fe αK system (1977).

déstabilisation, à savoir la kaolinite et les oxydes de fer, apparaissent dans les argilanes qui tapissent les pores.

2. Cas des formations glauconieuses carbonatées

A la faveur d'un brusque passage horizontal de faciès, dans le matériau, nous avons pu étudier l'altération des glauconies en milieu carbonaté (fig. 8). Le profil présente une moins grande différenciation texturale que le précédent. La roche saine est constituée d'un sable glauconieux, micacé et calcaire. Des traces d'oxydation et une décarbonatation locale peuvent s'observer au sommet de la zone a. Dans la zone b, la décarbonatation est totale (fig. 8) et l'argilisation débute. La zone c est constituée par un sable argileux.

— Dans la roche saine, les glauconies présentent les mêmes caractères optiques que celles du profil non calcaire. Cette roche est constituée par du quartz, des feldspaths potassiques, des micas et des glauconies noyées dans un ciment calcitique. On ne remarque que très peu de plasma glauconieux, mais un début d'exsudation du fer intervient au sommet de la roche saine.

— Dans les horizons décarbonatés (zones b et c), il y a formation de revêtements argileux autour des grains, et d'argilanes au niveau des pores. La composition chimique de la roche totale et de la fraction inférieure à 2 μ varie peu par rapport à la roche saine. Les glauconies sont légèrement plus altérées avec une diminution du magnésium et du fer ferreux. Le plasma glauconieux beaucoup moins développé qu'en milieu non carbonaté présente les mêmes caractéristiques que celui du premier profil, de même que le plasma secondaire argileux.

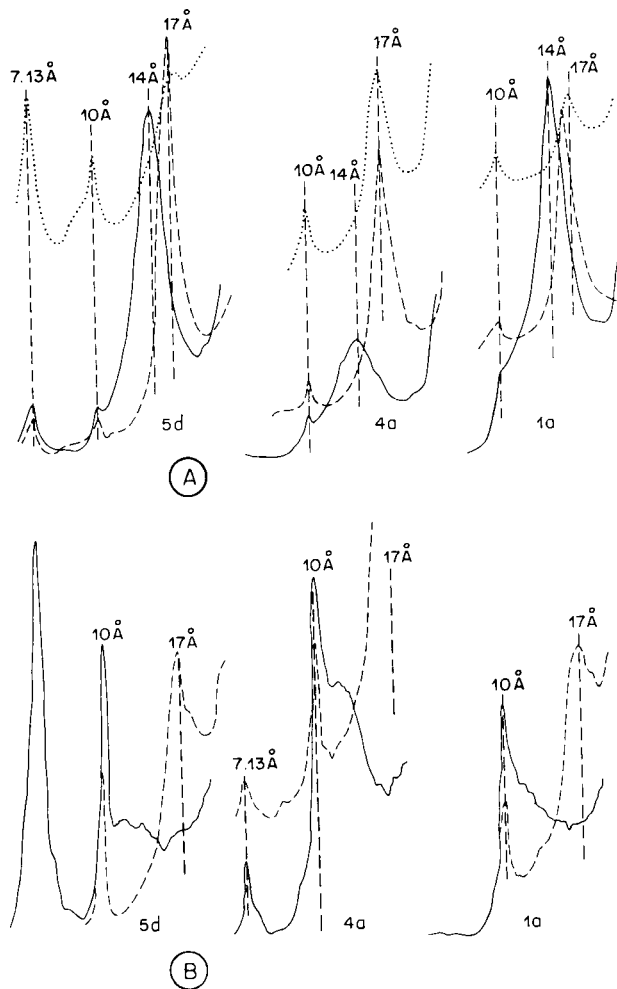


Figure 7
Diagrammes de rayons X des fractions $< 2 \mu$ dans les horizons 1a, 4a et 5d.

A : Saturation Mg et Li
 ---- Mg Ethylène glycol
 ——— Mg Normal
 Li 330 °C

B : Saturation K
 ---- Ethylène glycol
 ——— Normal

X-ray diffraction patterns of components $< 2 \mu$ in 1a, 4a and 5d horizons.

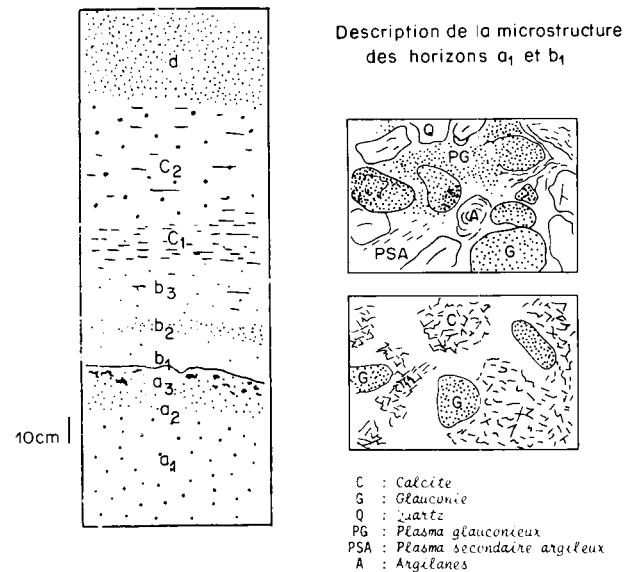


Figure 8
Présentation du profil sur sables calcaires glauconieux de Chacé.
Profile of glauconite weathering in calcareous medium (upper Turonian).

L'altération en milieu calcaire est beaucoup moins poussée qu'en milieu non carbonaté. La présence du calcium qui favorise la stabilité des interstratifiés ferrifères (HODA & HOOD, 1972) bloque fortement la déstabilisation des glauconies.

Les études antérieures faites dans le vignoble du Val de Loire (DUPONT, 1978 ; DUPONT *et al.*, 1979) et d'autres travaux plus récents (MORLAT & COURBE, 1981) ont montré le bon comportement de la vigne (absence quasi-totale de symptômes de chlorose ferrique) plantée dans des sols calcaires issus de l'altération de craies ou de sables calcaires glauconieux. Il semble donc exister une relation assez étroite entre la disponibilité en fer pour la vigne et la présence de glauconie accompagnée de son cortège minéralogique d'altération. Il nous a paru intéressant, pour cette raison, de préciser, dans la 2^e partie de cette note, les modalités de libération de certains « pools » de fer extractible, pouvant intervenir dans l'alimentation de la vigne, à

TABLEAU 4

Analyses chimiques des glauconies, du plasma glauconieux, du plasma secondaire argileux et des argilanes dans l'horizon 5d, à l'aide de la microsonde électronique.

(Résultats exprimés en atomes sur la base de 11 oxygènes.)

Chemical analysis of glauconites, glauconitic plasma, secondary clayey plasma and argilans for the 5d horizon by electronic microprobe.

Eléments	Glaucnies vertes	Glaucnies brunes	Plasma glauconieux	Argilanes	Plasma secondaire argileux
Si	3,73 ± 0,08 (*)	3,56 ± 0,13	3,56 ± 0,15	2,78 ± 0,66	3,45 ± 0,10
Al	0,98 ± 0,05	1,07 ± 0,19	1,58 ± 0,18	2,27 ± 0,43	1,93 ± 0,12
Ti	0,008 ± 0,003	0,00 ± 0,00	0,02 ± 0,01	0,02 ± 0,02	0,03 ± 0,01
Fe	0,86 ± 0,14	0,99 ± 0,27	0,52 ± 0,20	1,03 ± 0,9	0,30 ± 0,09
Mn	0,005 ± 0,004	0,00 ± 0,00	0,002 ± 0,004	0,01 ± 0,02	0,00 ± 0,00
Mg	0,39 ± 0,05	0,40 ± 0,15	0,40 ± 0,06	0,27 ± 0,13	0,41 ± 0,04
Ca	0,05 ± 0,011	0,06 ± 0,04	0,094 ± 0,04	0,04 ± 0,03	0,08 ± 0,01
Na	0,13 ± 0,04	0,13 ± 0,06	0,18 ± 0,07	0,15 ± 0,10	0,15 ± 0,03
K	0,53 ± 0,05	0,51 ± 0,16	0,21 ± 0,09	0,12 ± 0,14	0,18 ± 0,04

(*) Intervalle de confiance de la moyenne au risque 5%.

partir des différents stades d'altération des matériaux glauconieux déjà décrits.

B. Extraction du fer

1. Dans le profil siliceux, les teneurs en fer total (tabl. 5) augmentent depuis la roche saine (6,54 p. 100) jusqu'aux horizons à plasma glauconieux (21,94 p. 100), pour décroître fortement dans les horizons à plasma secondaire argileux (3,81 p. 100). Dans le profil calcaire, nous observons la même tendance (tabl. 6). Bien entendu, le fer total ne renseigne que très imparfaitement sur la quantité de ce métal réellement utilisable par la plante. Aussi avons-nous employé plusieurs extractifs couramment cités pour caractériser le fer assimilable.

Le DTPA extrait de faibles quantités de fer dans les horizons du profil non calcaire, avec une légère augmentation dans les horizons les plus altérés.

Les extractions avec l'oxalate d'ammonium donnent des chiffres voisins dans les premiers horizons, mais avec une augmentation plus nette dans les horizons altérés, riches en interstratifiés et smectites ferrifères.

Les deux extractifs les plus discriminants sont l'eau et l'EDTA. Avec ce dernier, les quantités de fer extrait sont plus importantes dans la roche saine, mais l'augmentation est très nette dans les horizons à plasma glauconieux et surtout dans ceux à plasma secondaire argileux. Le comportement du fer à l'eau est très particulier, avec un pic dans les horizons à plasma glauconieux. Il semble donc que le fer libéré par l'altération des glauconies soit facilement mobili-

sable dans les horizons à plasma glauconieux, riches en interstratifiés et smectites ferrifères. Cela est en accord avec les résultats de NAVROT & BANIN (1976) concernant l'efficacité de smectites ferrifères dans la lutte contre la chlorose ferrique. L'extraction du fer à l'EDTA sur les phases minérales séparées dans le profil non calcaire montre une augmentation des teneurs selon l'importance de l'altération des glauconies. Les smectites libèrent des quantités de fer importantes avec des taux un peu plus élevés dans les horizons à plasma glauconieux.

Nous avons également effectué des cinétiques d'extraction par l'eau sur les stades d'altération riches en plasma glauconieux, dans la mesure où la fourniture en fer à la plante doit pouvoir satisfaire à chaque instant la demande de la racine. Les matériaux glauconieux (fig. 9) ont un taux constant de libération du fer sans jamais atteindre un palier d'extraction. Au contraire, l'échantillon de craie limono-argileuse à fort pouvoir chlorosant présente une amorce de palier dès les premières extractions. Enfin, il est intéressant de noter que la craie glauconieuse, à faible potentiel chlorosant, a un comportement voisin de celui du sable glauconieux.

Les extractions successives effectuées sur des matériaux glauconieux différemment pourvus en smectites ferrifères et interstratifiés (échantillons débarrassés de la phase < 50 µ, ou bruts) montrent clairement l'importance de ces 2 fractions minéralogiques dans la libération progressive du fer.

Si l'on compare les échantillons 1 et 2 (fig. 10) représentant le même matériau glauconieux avant (1) et après élimination de la phase < 50 µ (2), nous obtenons une différence considérable dans les quantités cumulées de fer

TABLEAU 5

Extractions de fer sur la roche totale et sur les fractions séparées (glauconies et smectites) du profil siliceux de Chacé. (Résultats exprimés en mg/kg de sol.)

Iron extractions from total rock, separated glauconites and separated smectites in the non calcareous profile.

Horizons	Fer extrait de la roche totale				Fer total (%)	Fer extrait des glauconies		Fer extrait des smectites	
	Eau	Ox. NH ₄	EDTA	DTPA		Eau	EDTA	Eau	EDTA
1a	10	7	30	6	6,54	3	41	—	—
3b	14	12	33	9	5,36	—	—	—	—
4a	27	14	32	9	8,60	6	40	32	114
4b	76	34	85	18	21,94	4	45	43	133
5b	23	33	63	18	6,63	—	—	28	106
5d	13	33	100	16	3,81	4	134	26	120

TABLEAU 6

Extraction de fer sur la roche totale et sur les fractions séparées (glauconies et smectites) du profil sur sables calcaires de Chacé. (Résultats exprimés en mg/kg de sol.)

Iron extractions from total rock, separated glauconites and separated smectites in the calcareous profile.

Horizons	Fer extrait de la roche totale				Fer total (%)	Fer extrait des glauconies		Fer extrait des smectites	
	Eau	Ox. NH ₄	EDTA	DTPA		Eau	EDTA	Eau	EDTA
a ₁	11	88	270	23	4,09	10	78	—	—
b ₁	27	26	99	11	7,34	—	—	—	—
c ₂	18	30	100	10	7,86	—	—	26	366
d	26	39	131	13	11,10	—	—	20	278

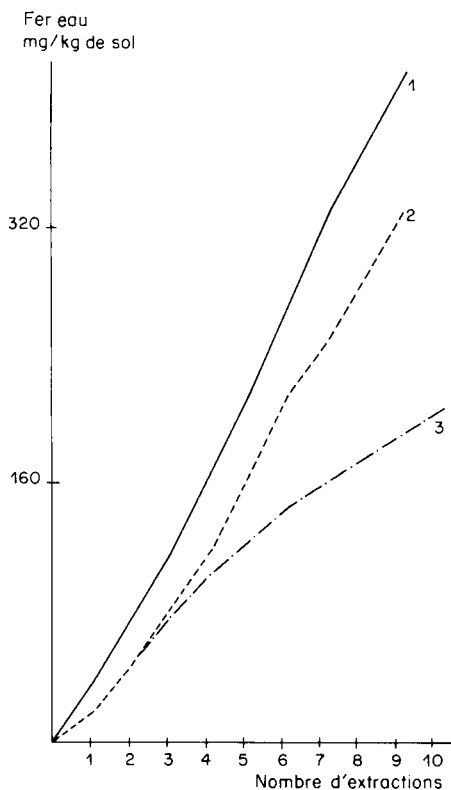


Figure 9

Cinétiques d'extraction du fer par l'eau (courbes cumulatives).

1 : sable glauconieux non calcaire non altéré de Chacé.

2 : craie glauconieuse non chlorosante.

3 : craie limonoargileuse chlorosante.

Kinetics of iron extraction by distilled water (cumulative curves)

1 : glauconeous sand without weathering.

2 : glauconeous chalk.

3 : loamy clayey chalk.

extraites par l'eau. En absence de la phase $< 50 \mu$, très riche en interstratifiés et smectites ferrifères, la pente de la courbe d'extraction est bien plus faible que celle qui correspond au matériau glauconieux brut. Après 16 extractions successives, aucune amorce de palier ne se produit avec l'échantillon n° 1, bien que plus de 800 mg de fer/kg aient été mobilisés.

Notons toutefois que l'eau ne semble pas être un « réactif » très spécifique du « pool » de fer facilement mobilisable, car sur les 2 séries d'« épuisement », nous constatons, pour un même échantillon et en comparant un même nombre d'extraction, des différences dans les quantités de fer extrait.

2. Dans le profil glauconieux calcaire, le fer total extrait de la roche (tabl. 6) augmente avec le degré d'altération et l'intensité de la décarbonation.

Les « pools » de fer extractible à l'eau, oxalate, EDTA et DTPA sont beaucoup plus considérables sur la roche saine calcaire que sur la roche saine non carbonatée. Cette différence provient vraisemblablement, d'une part de la composition chimique des glauconies qui sont plus riches en fer ferreux (1,26 p. 100) que celles du profil siliceux (0,67 p. 100) et, d'autre part, de la présence d'une quantité importante de fer au sein du ciment calcitique. Ce fer ne semble pas être inclus dans le réseau de la calcite car des analyses thermopondérales spécialement effectuées n'ont révélé que le pic du carbonate de calcium. Il proviendrait de l'exsudation des glauconies et reste très visible en lame

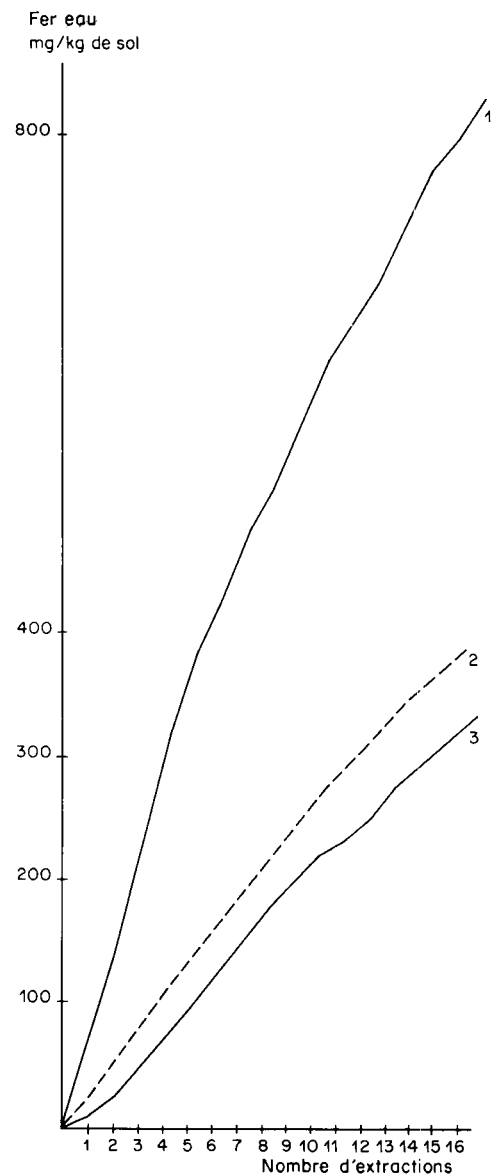


Figure 10

Cinétiques d'extraction du fer par l'eau (courbes cumulatives).

1 : matériau glauconieux (albocénonien de la Sarthe).

2 : matériau glauconieux sans la phase $< 50 \mu$.

3 : craie glauconieuse.

Kinetics of iron extraction by distilled water (cumulative curves)

1 : glauconeous material (alboconomanian of the Sarthe area).

2 : glauconeous material without the fraction $< 50 \mu$.

3 : glauconeous chalk.

mince. Une grande partie de ce fer est extractible à l'EDTA et serait relativement mobilisable par les racines de la vigne.

Les extractions du fer à l'oxalate d'ammonium et au DTPA semblent peu explicatives de l'accessibilité du fer contenu dans les différentes phases d'altération des glauconies aux racines de la vigne, surtout en milieu non carbonaté.

Les extractions du fer par l'eau sont très bien corrélées à l'abondance du plasma glauconieux en milieu non calcaire et révèlent un « pool » de fer disponible pour la plante. Celles avec l'EDTA sont également très représentatives de la mobilité du fer, dans ces mêmes conditions, au niveau des horizons riches en plasma glauconieux. Les quantités de fer extraites sont d'ailleurs voisines de celles obtenues avec l'eau. Mais pour les horizons où l'altération est nettement plus faible (1a et 3b du profil siliceux ainsi que l'ensemble

du profil calcaire), l'EDTA mobilise des quantités de fer nettement plus importantes que l'eau. Nous avons pu montrer par ailleurs (MORLAT & COURBE, 1981) que le fer extrait à l'EDTA explique bien le comportement de la vigne vis-à-vis de la chlorose ferrique et, de ce fait, représente le mieux, dans nos conditions de milieu, la fraction de fer potentiellement absorbable par la vigne.

IV. CONCLUSION

Ces travaux nous ont permis de cerner la progressivité de l'altération de matériaux glauconieux en milieu carbonaté et non carbonaté et de suivre l'évolution concomitante de différents « pools » de fer extractible.

En l'absence de carbonates, la déstabilisation de la glauconie s'effectue par diminution des teneurs en potassium et en fer. Les produits obtenus sont constitués d'interstratifiés ferrifères, alumineux et de smectites ferrifères riches en fer très facilement mobilisable.

En présence de carbonates, l'altération est beaucoup moins poussée et la phase du plasma glauconieux est réduite. Les interstratifiés ferrifères sont également présents.

Le suivi du devenir des différents « pools » de fer dans les phases d'altération a permis de mettre en évidence l'efficacité des interstratifiés ferrifères et des smectites ferrifères dans la libération du fer facilement extractible.

Les cinétiques d'extraction du fer par l'eau traduisent l'absence de palier avec les matériaux glauconieux riches en smectites ferrifères, alors que celui-ci existe avec une craie non glauconieuse à fort pouvoir chlorosant. Ces matériaux riches en plasma glauconieux, à fort pouvoir de libération du fer, peuvent constituer un moyen intéressant de lutte contre la chlorose ferrique. Des essais menés en conditions contrôlées avec le lupin jaune et la vigne ont donné des résultats encourageants concernant leur efficacité. Il nous reste à étudier au vignoble la pérennité d'action de tels amendements.

Reçu le 27 octobre 1981.

Accepté le 17 mai 1982.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Burst J. F.**, 1958. Mineral heterogeneity in glauconite pellets. *Am. Mineral.*, **4**, 481-497.
- De Coninck F., Herbillon A.**, 1969. Evolution minéralogique et chimique des fractions argileuses dans les alfisols et les spodosols de la Campine (Belgique). *Pédologie* XIX (2), 159-272.
- Courbe C.**, 1980. *Altération des roches glauconieuses. Influence sur la chlorose ferrique dans les vignobles de la Loire moyenne*. Thèse Doct. 3^e cycle, Université de Poitiers, 100 p.
- Dupont J.**, 1978. *Les problèmes de l'adaptation de la vigne dans le vignoble de Chinon*. Thèse Doct. 3^e cycle, Université de Poitiers, 74 p.
- Dupont J., Morlat R., Salette J.**, 1979. Etude écologique des conditions de manifestation de la chlorose ferrique dans le vignoble de la Moyenne Vallée de la Loire. *Connaiss. Vigne Vin*, **3**, 171-179.
- Hoda S. N., Hood W. C.**, 1972. Laboratory alterations of trioctahedral micas. *Clays Clay Miner.*, **20**, 343-358.
- Hoffman U., Klemen R.**, 1950. Verlust der Austanochfähigkeit von Lithiumionen an Bentonit durch Erhitzung. *Z. anorg. allg. Chem.*, 262-295.
- Jeanroy E.**, 1972. Analyse totale des silicates naturels par spectrophotométrie d'absorption atomique : Applications au sol et à ses constituants. *Chim. anal.*, **543**, 159-166.
- Morlat R., Courbe C.**, 1981. Caractérisation de quelques composantes du potentiel chlorosant de différents milieux carbonatés dans le vignoble du Val de Loire. *Connaiss. Vigne Vin*, **4**, 229-246.
- Navrot J., Banin A.**, 1976. Comparison of modified montmorillonite to salts and chelate as carriers of micronutrients for plants : supply of iron. *Agron. J.*, **68** (2), 358-361.
- Odin G. S.**, 1975. *De glauconiarum constitutione - Origine - Astatique*. Thèse Doct. Etat, Université Pierre et Marie Curie, Paris, 250 p.
- Robert M., Tessier D.**, 1974. Méthode de préparation des argiles des sols pour les études minéralogiques. *Ann. agron.*, **25** (6), 859-882.
- Velde B.**, 1976. The chemical evolution of glauconite pellets as seen by microprobe determinations. *Mineral. Mag.*, **40**, 753-760.