

DESTRUCTION DE LA MATIÈRE ORGANIQUE PAR CALCINATION
A BASSE TEMPÉRATURE
EN VUE DE L'ANALYSE MINÉRALOGIQUE DES SOLS (*)

par M. STALJANSENS (**), J.-M. MARCOEN (**),
J. FABRY (***), A. RASSEL (****)

(2 fig. dans le texte)

RÉSUMÉ

Les *prétraitements* infligés aux échantillons pédologiques en vue de l'analyse minéralogique de la fraction argileuse et, en particulier, les méthodes employées pour la destruction de la matière organique, présentent maints inconvénients qui sont rappelés ici.

Une nouvelle technique, la *calcination à basse température* sous plasma d'oxygène, a été testée sur des échantillons représentatifs de divers types de complexation organo-minérale (*rendzine, mull, moder, vertisol, argiles sédimentaires.*)

Les résultats contrôlés par diffractométrie des rayons X, spectrométrie IR, ATD et M.E. font apparaître les avantages de cette méthode par rapport à l'attaque classique à l' H_2O_2 .

*Organic matter removal by low temperature ashing prior to
mineralogical investigations of soils*

ABSTRACT

Firstly, a review is made of the disadvantages of soil sample pretraetments, especially the removal of organic matter, prior to clay mineralogical investigations.

A new technique of *ashing organic matter at low temperature* in a stream of electronically excited oxygen was studied. The results from widely different soil types (*rendzina, mull, moder, vertisol, sedimentary clays*), were checked by X-ray diffraction, IR spectrometry, DTA and E.M.

It was found that this technique is preferable to the classical hydrogen peroxyde treatment.

INTRODUCTION

L'étude déterminative précise de la fraction argileuse, témoin par excellence, dans les sols, de l'altération du substrat et indicateur de la fertilité potentielle, est une étape cardinale de toute analyse pédogénétique.

A cette fin, les argiles doivent être extraites puis débarrassées, au moyen de **prétraitements** appropriés, des impuretés qui entravent leur dispersion et qui rendent malaisé l'emploi des techniques modernes d'étude : *diffractométrie des*

(*) Communication présentée le 4 mars 1975, manuscrit déposé le 2 juillet 1975.

(**) Chaire des Sciences de la Terre, Fac. Sc. Agro., B 5800 Gembloux.

(***) Station de Zootechnie, C.R.A., B 5800 Gembloux.

(****) Station de Chimie et Physique agricoles, C.R.A., B 5800 Gembloux.

rayons X, analyse thermique différentielle, spectrométrie d'absorption infrarouge, microscopie électronique ...

Divers auteurs ont mis en relief le caractère néfaste des nombreux prétraitements auxquels on soumet les argiles de sols ou de gisement avant de procéder, par exemple, à leur analyse radiocristallographique.

L'aspect du diffractogramme d'un échantillon donné diffère sensiblement en fonction du type de porte-échantillon, du dispersant, de la méthode d'extraction des oxydes de fer et du type de cation saturant (HARWARD et al., 1962). La région des petits angles est la plus affectée par la saturation cationique (RICH et COOK, 1963) dont l'effet est d'ailleurs différent selon que les espaces intralamellaires de l'argile contiennent ou non des sesquioxides d'aluminium ou de fer (COLEMAN et al., 1964). Cependant, les méthodes de saturation permettent une détermination très précise des espèces argileuses lorsqu'elles sont appliquées avec précautions et discernement.

Le problème gagne en acuité lorsque le matériel intralamellaire est formé de complexes organo-métalliques. PÉREZ cite le cas de minéraux à 14 Å dont le matériel intralamellaire se transforme en couches brucitiques lors de la saturation au Magnésium, mais qui ne résiste pas à la destruction de la matière organique (PÉREZ et WILSON, 1969). L'un et l'autre prétraitement aboutissent donc à la formation d'artéfacts. Or la destruction des matières organiques associées aux argiles est aujourd'hui une étape essentielle dans la préparation des échantillons pédologiques surtout dans le cas d'horizons superficiels riches en matières organiques et généralement pauvres en argiles.

La méthode la plus couramment utilisée consiste en une attaque à chaud à l'eau oxygénée à 20 volumes. D'autres réactifs ont été expérimentés mais, s'ils permettent une diminution de la durée de l'attaque et une stabilisation du pH, ils n'en présentent pas moins des inconvénients. ANDERSON (ANDERSON, 1963) note l'apparition d'une coloration rose inexplicée lors de l'attaque à l'hypochlorite de soude (NaClO). Ce réactif à pH relativement élevé altère la Kaolinite, la Gibbsite et présenterait même un danger pour la verrerie au point que CASSIDY (CASSIDY et MANKIN, 1960) ne recommande son emploi que pour des échantillons calciques. De même, l'efficacité de l'hypobromite de soude (NaBrO) pour la dispersion d'échantillons contenant des carbonates libres est reconnue mais l'eau oxygénée est toujours recommandée dans les autres cas (BOURGET et TANNER, 1953). En outre ces réactifs apportent des éléments extérieurs au milieu et on peut craindre, en particulier, que leur usage n'entraîne des échanges entre ions interfoliaires et ion Na^+ (THIRY, 1974). Le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) n'apporte en principe aucun élément extérieur et se décompose totalement pendant l'attaque mais n'en prête pas moins le flanc à de nombreuses critiques :

- solubilisation d'argiles du type 2/1 suite à une forte chute de pH, (DOUGLAS et FRESSINGER, 1971).
- formation d'oxalates résiduels, (MARTIN, 1954; FARMER et MITCHELL, 1963).
- formation de *Vivianite* ($\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) à partir de stabilisants phosphatés de l'eau oxygénée de qualité technique utilisée par certains laboratoires et du fer libre ou provenant des réseaux argileux, (FERNANDEZ et GARCIA, 1971).
- destruction fort incomplète de la matière organique, le résidu pouvant atteindre 5 à 20 % de la teneur initiale en matière organique, (FARMER et MITCHELL, 1963).
- production de mousse abondante, nécessité d'une surveillance quasi constante; attaque de très longue durée; inefficacité en présence de carbonates libres.

De plus, si l'attaque à l'eau oxygénée reste la méthode de routine, il est aisé de démontrer par une étude radiocristallographique comparative que cette méthode présente un danger d'altération des cristallites argileux même lorsqu'on procède avec précaution (voir fig. 1 et 2) (STALJANSSENS, 1974). C'est pourquoi nous avons étudié une nouvelle méthode de destruction de la matière organique : *la calcination à basse température*. Nous avons comparé cette méthode à l'attaque à l'eau oxygénée réalisée dans des conditions particulièrement douces.

L'application de la calcination à basse température, mise au point par GLEIT et HOLLAND, 1962) à des fins analytiques en biologie, tend à entrer dans la pratique courante (FABRY, 1971). La récupération des minéraux associés en traces aux charbons a pu être réalisée avec succès grâce à cette technique (GLUSKOTER, 1965; PRASADA RAO et GLUSKOTER, 1973). Des essais de purification de roches sédimentaires carbonatés (MARCOEN et FABRY, 1972), des traitements d'argiles pures et d'argiles extraites de sols (MARCOEN, 1975), se sont montrés positifs et nous ont incité à étudier l'application systématique de la calcination à basse température en vue de la purification des argiles des sols (STALJANSSENS, 1974). Le but de cette note est de montrer les avantages de la calcination à basse température sur le traitement à l'eau oxygénée en tant que méthode de destruction de la matière organique préservant l'intégrité du matériel argileux.

1. EXPÉRIMENTATION

1.1. Échantillonnage.

Les échantillons choisis sont représentatifs de divers types de complexation organo-minérale d'intensités diverses : une *rendzine*, deux *mulls* et un *moder* belges, un *vertisol* (4 échant.) et trois *argiles sédimentaires*.

Le tableau I reprend les caractéristiques de ces échantillons.

1.2. Extraction des argiles.

La méthode d'extraction mise au point est une méthode simplifiée présentant un minimum de risques d'altération des cristallites tout en livrant de grandes quantités d'argiles pédologiques (de une à quelques dizaines de grammes). L'extraction est effectuée en l'absence de tout agent chimique, par dispersion dans l'eau distillée, sédimentation et siphonage. Les argiles sont récupérées par essorage sur filtre (RUISSEAU et THOREZ, 1972; STALJANSSENS, 1974). Ou mieux, lorsqu'on peut disposer de l'appareillage qui est malheureusement fort coûteux, par lyophilisation en coquille, de petites quantités de suspension (100 cc dans un ballon de 250 cc) (BRYDON et al., 1963; STALJANSSENS, 1974). Cette technique fournit en effet un produit à structure spongieuse qui s'écroule en poudre impalpable au moindre choc. La structure des réseaux argileux est inaltérée, la dernière couche d'eau intralamellaire n'ayant pas la possibilité de migrer lors de la congélation brutale à -65°C (AHLRICH et WHITE, 1962; NORRISH et RAUSSEL-COLOM, 1962).

Cette structure finement poudreuse accroît considérablement la vitesse de la calcination à basse température. Nous avons pu déterminer par analyse thermique différentielle que la durée de calcination est ainsi réduite de 50 % au moins.

Le produit lyophilisé convient en outre parfaitement pour la fabrication directe de pâtes orientées après réhumidification.

TABLEAU I

Caractéristiques des échantillons étudiés.

N°	Échantillons	M.O.	Argile	Carbonates libres	Fer libre	pH.
1	<i>Rendzine</i> A1	9,6	13,6	26	10,1	7,3
2	Sol brun forestier à <i>mull doux</i> A1	5,4	34,6	—	11,1	4,8
3	» A2	1,5	52,3	—	10,6	4,9
4	Sol brun acide à <i>moder</i> A1-2	12,3	13,3	—	4,4	3,8
5	» A3	1,5	14,0	—	6,1	4,0
6	Sol <i>vertique</i> tirsifié (Maroc)					
	0 — 20 cm	1,2	55,1	2,8	2,9	7,8
7	20 — 40	1,2	58,4	2,5	2,8	7,6
8	40 — 60	0,6	58,8	1,2	2,7	7,8
9	60 — 80	—	57,2	1,8	2,7	7,9
	Argiles <i>tertiaires</i>					
10	Rupelien	4,9	—		0,9	alc.
11	»	6,0	—		0,8	»
12	»	4,5	—		1,0	»
13	Sol brun lessivé à <i>Mull</i> A1	4,3	27,9	—	5,2	5,4
		en % du sol total			en % des argiles	

1.3. *L'attaque à l'eau oxygénée.*

Cette attaque est inspirée des méthodes de routine mais elle est particulièrement douce dans son application : 600 mgr d'argile sont maintenus au bain de paraffine à 75° C en présence de 50 cc d'eau oxygénée à 20 volumes. Toutes les 12 heures, on ajoute 50 cc d'eau oxygénée. La première addition n'a lieu qu'après avoir mis l'argile en suspension dans 10 cc d'eau distillée afin d'éviter tout contact brutal entre l'eau oxygénée et l'argile. L'attaque est arrêtée lors de la disparition de l'effervescence, en portant doucement la solution à sec en 24 h. Le bain de paraffine, muni d'un thermostat et d'un système de circulation, permet de maintenir une température stable et d'éviter le contact direct avec les organes de chauffage.

1.4. *La calcination à basse température.*

Le calcinateur utilisé est le LTA 600 de TRACERLAB à cinq chambres d'oxydation (*).

La calcination se réalise par action d'un *plasma d'oxygène* produit (à basse pression et sous un débit constant) par l'application d'un champ haute fréquence dans

(*) Station de Zootechnie, C.R.A., Gembloux, J. Fabry.

les conduits d'amenée de l'oxygène. Ce plasma est capable d'oxyder la matière organique sans qu'un apport extérieur de calories soit nécessaire.

L'élévation de température constatée est uniquement le fait des réactions exothermiques d'oxydation et est donc relativement basse (de 100 à 150° C).

Nous avons appliqué les conditions standard de travail mises au point lors de précédents travaux (FABRY, 1971 et 1972; MARCOEN et FABRY, 1972) :

puissance incidente	200 W
puissance réfléchie	minimum
vide initial	1 mm de Hg
débit d'oxygène	80 cc par minute
échantillons	2 répétitions de 500 mgr par chambre

L'usage du calcinateur à basse température demande un certain nombre de précautions :

- les échantillons doivent offrir une *surface réactionnelle* suffisamment grande à l'action du gaz ionisé de façon à ce qu'il puisse atteindre la matière organique incluse dans une phase minérale prépondérante. Les échantillons sont donc étalés en couche mince dans les nacelles de calcination en dispersant la poudre à travers un tamis à maille fine (CHANTRET, *Communication verbale*) et fréquemment remués (toutes les 4 heures environ).
- la multiplicité des agitations ne permet, dès lors, plus de se fonder sur la couleur observée pour la détermination de *la fin de la calcination*. On sait que le CO₂ produit s'ionise et donne une couleur bleu-clair qui vire au violet-mauve caractéristique de l'oxygène en fin de calcination. Les arrêts pour agitation perturbent ces phénomènes de coloration des chambres à cause de leur remise à l'air libre. Il est donc plus pratique de procéder à l'analyse thermique différentielle de prélèvements opérés à chaque agitation dans une des répétitions. La disparition du pic exothermique de la matière organique est caractéristique et détermine le moment d'arrêt de la calcination.
- plutôt que de recourir au *broyage* des échantillons récupérés sur filtre qui peut présenter certains inconvénients (LAWS et PAGE, 1964; SIELING, 1947; PERKINS, 1948), nous recommandons la *lyophilisation* qui fournit une poudre d'une finesse remarquable, parfaitement sèche ce qui permet d'éviter le séchage à l'étude à 105° C. Il faut en effet éviter toute *humidité* car celle-ci freine l'activité du plasma, perturbe le vide ou provoque la dispersion de l'échantillon en s'évaporant, corrode le matériel et contamine l'huile de la pompe à vide.
- la mise sous vide et le retour à la pression atmosphérique doivent être réalisés avec une extrême prudence afin d'éviter *le soufflage* (blowing) des échantillons.

Des essais sont encore nécessaires pour déterminer la puissance idéale à appliquer au serpent, étant donné l'incidence de la puissance sur la température et sur la vitesse de calcination. On observe par ailleurs qu'une surélévation des nacelles dans les chambres de calcination les rapprochant de l'entrée d'oxygène actif augmente la vitesse de calcination de 30 % environ (MARCOEN et FABRY, 1975).

1.5. Techniques de contrôle.

Les échantillons et les produits de traitements ont été analysés par *diffraction des rayons X*, *spectrométrie d'absorption infrarouge*, *analyse thermique différentielle* et *microscopie électronique*.

2. RÉSULTATS ET COMMENTAIRES

2.1. *Étude minéralogique qualitative.*

Tous les diffractogrammes de pâtes orientées montrent que les échantillons calcinés à basse température ont un comportement semblable à celui des échantillons non traités, tant pour le traitement **N** que pour les traitements **G** et **Q** (*). Aux petits angles les pics sont souvent plus nets après calcination mais l'interprétation est la même que pour l'échantillon non calciné. Par contre, le traitement à l'eau oxygénée provoque un effondrement des réseaux vers 10 Å dans la plupart des cas; la figure 1 présente les diffractogrammes obtenus pour chaque échantillon représentatif de la gamme étudiée.

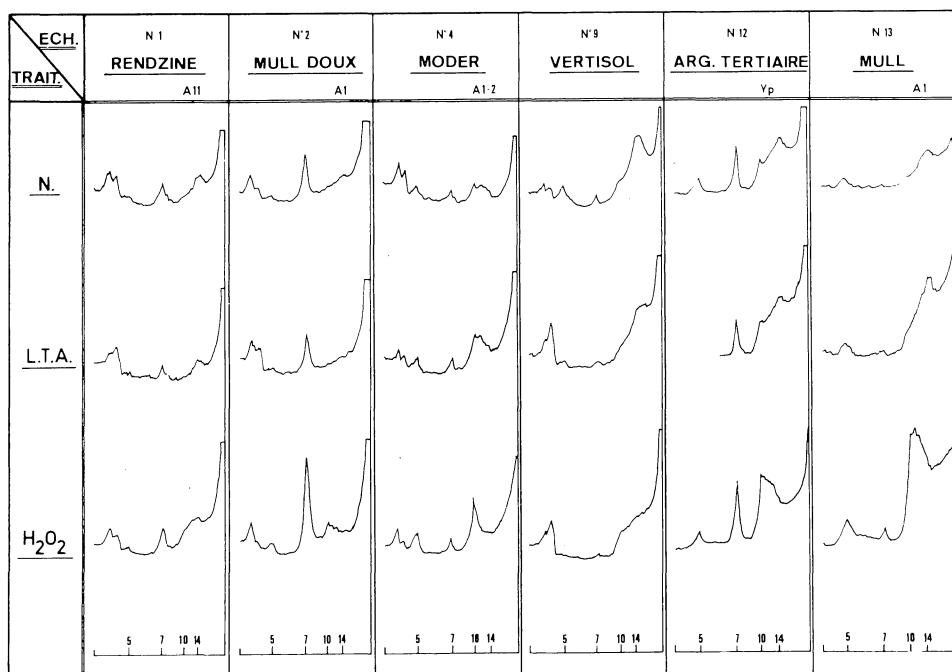


Fig. 1. — Effet des traitements LTA et H₂O₂ sur les diffractogrammes (N) d'échantillons argileux représentatifs de divers types de complexion organo-minérale.

L'interprétation est donc sensiblement différente selon qu'on examine un diffractogramme obtenu à partir d'un échantillon calciné à basse température ou celui d'un échantillon traité à l'eau oxygénée. Nous commenterons un exemple parmi nos résultats pour illustrer cette différence fondamentale. La détermination sommaire fournie par l'examen des seuls diffractogrammes **N**, **G** et **Q** (fig. 2), suffit pour notre démonstration. Précisons bien toutefois que nous ne prétendons pas ainsi caractériser

(*) **N**, naturel, échantillon non traité, préalablement calciné ou attaqué par l'eau oxygénée; **G** : glycolé par un séjour de 12 h. dans une enceinte saturée; **Q** : chauffé à 490° C pendant 4 h.

exactement cet échantillon ponctuel sans considération pour son environnement mais présenter une détermination plausible et basée sur les diffractogrammes obtenus.

La nomenclature utilisée est celle préconisée par LUCAS et THOREZ (in THOREZ et VAN LECKWIJCK, 1967; MULLER, PARTING et THOREZ, 1973).

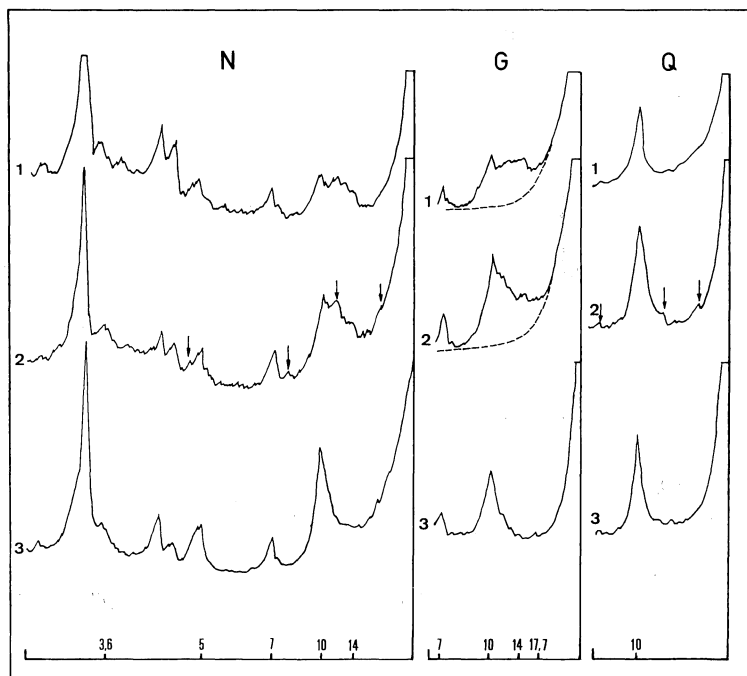


Fig. 2. — Diffractogrammes de pâtes orientées (traitements N, G, Q) de l'échan. N° 4 Moder — (fraction $< 2\mu$ récupérée par lyophilisation) 1. Ech. brut; 2. Ech. traité au LTA jusqu'à disparition totale de la M.O. (90 heures); 3. Ech. attaqué par H_2O_2 jusqu'à fin d'effervescence (172 heures).

Diffractogrammes N° 1.

— Échantillon brut.

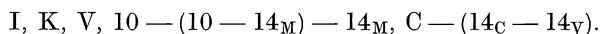
Les diffractogrammes N, G et Q présentent les harmoniques caractéristiques de l'illite (I).

A partir de la réflexion (001) à 10 Å de ce minéral, s'étend un plateau jusque vers 15 Å d'où émerge une série complexe de réflexions que l'on peut attribuer à une gamme d'interstratifiés irréguliers de type (10-14).

Le gonflement, restreint au glycolage, et le comportement après chauffage semblent exclure la présence de montmorillonite s.s., mais est compatible avec la présence de feuillets chloritiques et de vermiculite (V).

Des réflexions mal définies se distinguent encore du bruit de fond assez intense mais ne peuvent être déterminées.

— Formule représentative proposée sur base des diffractogrammes N, G, Q, obtenus à partir de l'échantillon brut (fig. 2, courbes 1) :



Diffractogrammes N° 2.

— *Échantillon traité au LTA.*

On observe une nette singularisation des réflexions.

La présence d'*Illite ouverte*, (I_0) se confirme.

Le gonflement après action du glycol est légèrement modifié mais, en tenant compte de la singularisation des pics et de l'abaissement du bruit de fond, la détermination des interstratifiés irréguliers se confirme.

La réflexion vers 14 Å s'individualise; il en subsiste une partie après chauffage : *vermiculite* et traces de *chlorite*.

Mais surtout, il ressort nettement sur ces diffractogrammes des réflexions à 24 et 12 Å à rapprocher des pics à 8; (6); 4,8 Å et qui correspondraient aux « effets de pointe » d'un *interstratifié régulier* du type (I — C).

— *Formule représentative proposée sur base des diffractogrammes N, G, Q, obtenus à partir de l'échantillon traité au L.T.A. (Fig. 2, courbes 2).*

I, K, V, (C), 10 — (10 — 14_M) — 14_M, C — (14_C — 14_V), (I — C).

Diffractogrammes N° 3.

— *Échantillon attaqué par H₂O₂.*

Après l'attaque par le peroxyde d'hydrogène, on assiste à un changement complet des diffractogrammes.

Le pic à 10 Å de l'*Illite* apparaît bien formé et renforcé, avec juste une asymétrie du côté des petits angles : *Illite* à pic large (I_{p-1}), résidus d'interstratifiés altérés par le traitement.

Une légère rupture de pente vers 12 Å atteste la présence, probable, de restes de l'*interstratifié régulier*.

— *Formule représentative proposée sur base des diffractogrammes N, G, Q, obtenus à partir de l'échantillon traité à l'H₂O₂ (fig. 2, courbes 3).*

I_{p-1} , traces d'interstratifiés?, traces (I — C), traces de C.

2.2. Résidus de calcination.

La formation de sous-produits de l'oxydation des matières organiques a été étudiée par deux techniques : l'*analyse thermique différentielle* pour le contrôle de la disparition de la matière organique et la formation d'oxalates, la *spectrométrie d'absorption infrarouge* pour le contrôle de l'apparition d'oxalates et de nitrates. Nous avons ainsi pu remarquer que le calcinateur ne produit pratiquement pas d'oxalates (à l'exception d'un échantillon contenant des carbonates libres) et seulement de faibles quantités de nitrates (alors que l'eau oxygénée produit ces deux résidus en quantités souvent importantes). Si les nitrates sont facilement éliminés par lavage, les oxalates ne sont pas tous solubles (STALJANSSENS, 1974). Ces résultats plaident donc en faveur de l'emploi du calcinateur à basse température.

2.3. Étude par microscopie électronique.

L'effet destructeur de l'eau oxygénée peut aussi être mis en évidence par *microscopie électronique*. Nous avons en effet observé (STALJANSSENS, 1974) l'apparition quasi-systématique de petits points noirs sur les photos d'échantillons ainsi

traités. Une étude au fort grossissement semble indiquer qu'il s'agit de petits cristaux ou fragments de cristaux émoussés au point de former des petits globules de 0.2μ de dimension moyenne. Une étude plus détaillée sur la nature de ces globules est en cours les résultats seront publiés ultérieurement. Il serait intéressant en outre de pouvoir étudier les phénomènes se produisant à la surface des cristaux au moyen notamment du *microscope à balayage*.

3. CONCLUSIONS

L'eau oxygénée est assurément un réactif dont l'emploi est fortement sujet à caution. Elle peut modifier profondément la nature des argiles au point de fausser leur détermination à partir des diffractogrammes. Ainsi on peut conclure simplement à la présence d'*Illites* et d'*Illites ouvertes* dans l'échantillon alors que l'échantillon peut contenir en fait toute une série d'*interstratifiés*. L'interprétation tant pédogénétique qu'agronomique en est fondamentalement affectée. Le *calcinateur à basse température* n'a en revanche en aucun cas, provoqué des modifications lors des essais.

Remarquons toutefois que certains minéraux associés aux argiles peuvent s'altérer par l'action de la calcination sous plasma d' O_2 . Nous avons, par exemple, observé la transformation de la *Halite* en *Chlorate* après 5 h. et en *Perchlorate* après 26 h. de calcination. Une étude du comportement des minéraux calcinés serait utile pour déterminer les changements d'étage d'oxydation pouvant se produire dans les minéraux associés aux argiles par exemple.

La calcination d'argile des sols à forte charge organique — échantillons lyophilisés — est terminée en une période de 80 à 125 h.; l'attaque à l' H_2O_2 est plus longue (plus de 150 h.) et exige la présence presque permanente d'un opérateur.

La calcination à basse température semble donc être une méthode adéquate en vue de purifier des échantillons argileux pour leur analyse minéralogique. Il nous apparaît toutefois indispensable que soit entreprise une étude des paramètres de l'appareil afin de définir au mieux le mode d'emploi le plus rationnel et le mieux adapté aux problèmes de pédogenèse et géochimie de la surface, voire même modifier certains dispositifs de l'appareil dans un souci d'amélioration et d'optimisation des vitesses de calcination et aussi des quantités calcinées.

En ce qui concerne l'appareillage il ne faut pas perdre de vue les problèmes techniques importants qui subsistent : tels la mesure correcte de la température de réaction, les systèmes d'agitation en continu.

Les considérations que nous évoquons au sujet de la position de l'échantillon par rapport au générateur ne sont valables que dans le cas du type de calcinateur (TRACERLAB 600A) utilisé dans cette étude. En effet, les modèles plus récents de calcinateur commercialisés par la même firme (Série 505) tiennent compte du gain d'efficacité lié à la distance optimum à respecter entre l'échantillon et le générateur. Il en est de même de l'agitation de l'échantillon, qui désormais peut s'effectuer dans chacune des chambres sans devoir arrêter le calcinateur. Pour les calcinateurs d'autres types tels par exemple ceux qui, au lieu de posséder plusieurs chambres de petites dimensions, n'ont qu'une seule chambre où l'on enferme côte à côte des échantillons différents, il faut au préalable procéder à une étude assez approfondie afin de connaître les caractéristiques de la calcination dans toutes les positions où l'on peut déposer les nacelles de calcination. Indépendamment des facteurs (puissance du générateur, vide, débit d'oxygène, etc. ...) il existe des grandes différences entre les résultats que l'on obtient selon la configuration employée (vitesse, température de calcination, blowing, contamination).

REMERCIEMENTS

Nous remercions particulièrement MM. J. THOREZ et N. TRAUTH qui ont bien voulu discuter des résultats avec l'un de nous (J.-M. MARCOEN).

BIBLIOGRAPHIE

- AHLRICH, J. L. et WHITE, J. L., 1962. — Freezing and lyophilizing alters the structure of bentonite gels. *Sciences, U.S.A.*, **136**, (1116-1118).
- ANDERSON, J. U., 1963. — An improved pretreatment for mineralogical analysis of samples containing organic matter. *Clays and Clay Minerals*, 10th. Conf. (380-388). The Macmillan Company, New York.
- BOURGET, S. J. et TANNER, C. B., 1953. — Removal of organic matter with sodium hypobromite for particle-size analysis of soils. *Canadian Journal of Agricultural Science*, **33**, (579-585).
- BRYDON, J. E., RICE, H. M. et SCOTT, G. C., 1963. — Note on the recovery of clays from suspension by freeze-drying. *Canadian Journal of Soil Science*, **43**, (404-405).
- COLEMAN, N. T., THOMAS, G. W., LE ROUX, F. H. et BREDELL, G., 1964. — Salt exchangeable and titrable acidity in bentonite-sesquioxides mixtures. *Proc. Soil. Sci. Soc. Am.*, **28**, (35-37).
- CASSIDY, M. N. et MANKIN, C. J., 1960. — Chlorox used in preparations of black shale for clay mineral analysis. *Oklahoma Geology Notes*, **20**, (275-281).
- DOUGLAS, L. A. et FIESSINGER, F., 1971. — Degradation of clay minerals by H₂O₂ treatments to oxidise organic matter. *Clays and Clay Minerals*, **19**, (67-68).
- FABRY, J., 1972. — Étude de la calcination à basse température appliquée à la récupération d'éléments métalliques dans les matières végétales et animales. *Thèse de doctorat*. Fac. Sc. Agron., Gembloux.
- FABRY, J., 1972. — La calcination à basse température. *Annales de Gembloux*, **78**, (11-32).
- FARMER, V. C. et MITCHELL, B. D., 1963. — Occurrence of oxalates on soils clays following hydrogen peroxyde treatment. *Soil Science*, **96**, 4, (221-229).
- FERNANDEZ ARROYO, G. X. y GARCIA VICENTE, J., 1971. — Estudio por analisis termico diferencial de los efectos producidos en algunos minerales de la arcilla como causa de la eliminacion de materia organica y extraccion de geles. *Boletin de la Sociedad Espanola de Ceramica*, **10** (2), (223-246).
- GLEIT, C. E. et HOLLAND, W. D., 1962. — Use of electrically excited oxygen for the low temperature decomposition of organic substance. *Analytical Chemistry*, **34**, (1451-1457).
- GLUSKOTER, H. J., 1965. — Electronic low temperature ashing of bituminous coal. *Fuel*, **44** (285-291).
- HARWARD, M. E., THEISEN, A. A. et EVANS, D. D., 1962. — Effects of iron removal and dispersions methods of clay minerals identification by X ray diffraction. *Proc. Soil Sci. Soc. Am.*, **26**, (535-541).
- LAWS, W. D. et PAGE, J. S., 1946. — Changes produced in kaolinite by dry grinding. *Soil Science*, **62**, (319-336).
- MARCOEN, J.-M. et FABRY, J., 1972. — Intérêt de la calcination à basse température pour le conditionnement des échantillons destinés à l'analyse thermique différentielle (Application aux carbonates naturels). *Analytical Letters*, **5** (6), (385-393).
- MARCOEN, J.-M., 1975. — Notes sur la calcination à basse température de la matière organique des sols en tant que prétraitement de l'analyse minéralogique. *Bull. Rech. Agro. Gembloux* (à paraître).
- MARTIN, R. T., 1954. — Calcium oxalate formation in soils from hydrogen peroxyde treatment. *Soil Science*, **77** (143-145).

- NORRISH, K. et RUSSEL-COLOM, J. A., 1962. — Effects of freezing on the swelling of clay minerals. *Clay minerals Bulletin*, **27**, (9-16).
- MULLER, A., PARTING, H. et THOREZ, J., 1973. — Caractères sédimentologiques et minéralogiques des couches de passage du trias au lias sur la bordure nord-est du Bassin de Paris. *Ann. Soc. Géol. Belgique*, **96**, III, (671-707).
- PEREZ-RODRIGUEZ, J. L. et WILSON, M. J., 1969. — Effects of pretreatments on a 14 Å swelling mineral from Gartly, Aberdeenshire. *Clay Minerals*, **8**, (39-45).
- PERKINS, A. T., 1948. — Kaolin and Treated kaolins and their réactions. *Soil Science*, **65**, (185-191).
- PRASADA RAO, C. et GLUSKOTER, H. J., 1973. — Occurrence and distribution of minerals in Illinois coals. *Illinois State Geological Survey, Circular 476*.
- RICH, C. I. et COOK, M. G., 1963. — Formation of dioctahedral vermiculite in Virginia Soils. *Clays and Clay Minerals*, 10th. Conf. Proc. (96-107).
- RUSSEAU, E. et THOREZ, J., 1972. — Manuel technique de laboratoire destiné aux stagiaires et chercheurs. Institut de Minéralogie. U. Lg. Laboratoire des argiles. (Rapport interne).
- SIELING, D. H., 1947. — Role of kaolin in anion sorption and exchange. *Proc. Soil Sci. Soc. Am.*, **11**, (161-170).
- STALJANSSENS, M., 1974. — Conditionnement et prétraitement des échantillons argileux. *Mémoire, Faculté des Sc. Agron.*, Gembloux.
- THIRY, M., 1974. — Technique de préparation des minéraux argileux en vue de l'analyse aux rayons X. *Rapport interne*. Centre de Sédimentologie et géochimie de la surface. Strasbourg.
- THOREZ, J. et VAN LECKWIJCK, W., 1967. — Les minéraux argileux et leur altérations dans le Namurien inférieur de Belgique (Synclinal de Namur). *Ann. Soc. Géol. Belg.*, T. **90**, 4, pp. 329-380.

