

*ECOLE NATIONALE  
SUPERIEURE AGRONOMIQUE  
de RENNES*

*INSTITUT NATIONAL  
de la  
RECHERCHE AGRONOMIQUE*

*UR de Science du Sol  
et de Bioclimatologie*

**THESE de DOCTORAT de l'ENSA de RENNES**  
Spécialité : **Sciences de l'environnement**

présentée par

**Annie SOULIER**

**LES FORMES SOLIDES DU FER  
DANS LES SOLS HYDROMORPHES**  
**APPROCHES GEOCHIMIQUE, MICROMORPHOLOGIQUE  
ET MINERALOGIQUE**

Thèse soutenue le 18 octobre 1995, devant le jury composé de :

A. HERBILLON  
A. DECARREAU  
F. TROLARD  
G. BOURRIE  
J.J. CHAUVEL  
C. CHEVERRY  
B. VAN VLIET-LANOE

Professeur à l'Université de Nancy I  
Professeur de l'Université de Poitiers  
Chargée de Recherche à l'INRA  
Professeur à l'Université de Rennes I  
Professeur à l'Université de Rennes I  
Professeur à l'ENSAR  
Directeur de Recherche au CNRS

Rapporteur  
Rapporteur  
Directeur de thèse

## AVANT-PROPOS

*Arrivant au terme de ce travail, je voudrais exprimer ma reconnaissance à tous ceux qui d'une manière ou d'une autre ont su m'apporter leur soutien.*

*Je tiens avant tout à remercier les membres du jury qui ont accepté d'évaluer ce travail: A. HERBILLON, Professeur à l'Université de Nancy I - A. DECARREAU, Professeur à l'Université de Poitiers - F. TROLARD, Chargée de Recherche à l'INRA - G. BOURRIE, Professeur à l'université de Rennes I - J.J. CHAUVEL, Professeur à l'Université de Rennes I - C CHEVERRY, Professeur à l'ENSAR - B. VAN VLIET-LANOË, Directeur de Recherche au CNRS.*

*Cette étude a été réalisée au sein de l'UR de Science du Sol et de Bioclimatologie de l'INRA de Rennes, sous la responsabilité scientifique de F. TROLARD. Je la remercie pour l'attention qu'elle m'a accordée et sa disponibilité. Je tiens également à témoigner ma reconnaissance à G. BOURRIE qui par ses réflexions scientifiques, a enrichi ce travail. De même, je veux exprimer ma gratitude à A. HERBILLON et M. ROBERT pour avoir accepté d'appartenir au comité de pilotage de cette thèse et pour l'aide qu'ils m'ont ainsi apportée.*

*P. CURMI occupe aussi une place importante dans la réalisation de cette thèse. Il est intervenu à différents stades de cette étude, aussi bien sur le terrain que dans la correction du manuscrit qu'il a pris la peine de relire plusieurs fois. Je lui dois aussi de m'avoir appris la rigueur dans les descriptions morphologiques. Qu'il sache que pour tout cela je le remercie.*

*Parallèlement à ce travail de recherche, j'ai eu la chance de bénéficier d'un poste de moniteur d'enseignement supérieur. J'ai exercé cette activité à l'Ecole Nationale Supérieure Agronomique de Rennes sous la tutelle de C. CHEVERRY. Je tiens ici à le remercier tout particulièrement pour m'avoir fait confiance et pour m'avoir permis de découvrir un exercice passionnant. J'ai également apprécié l'intérêt qu'il a bien voulu porter à mon travail de recherche durant toutes ces années.*

*Ma reconnaissance s'adresse également à A.B. DELMAS et P. MEROT qui ont dirigé successivement le laboratoire de Science du Sol. D'une part, ils m'ont permis de mener ce travail jusqu'à son terme et d'autre part ils ont su rester à l'écoute des diverses demandes parfois insistantes, des stagiaires du laboratoire.*

*Le travail de thèse, c'est aussi la rencontre avec d'autres chercheurs qui simplement acceptent d'apporter leurs compétences et leur soutien. Ainsi, je veux exprimer ma profonde gratitude à B. VAN VLIET-LANOË de l'Université de Rennes I, pour s'être investie dans ce travail, pour m'avoir fait partager ses connaissances et avoir mis aimablement à ma disposition outils et échantillons. De même, je souhaite remercier L. DENAIX de l'INRA de Versailles, qui a accepté d'effectuer les analyses aux rayons X de certains de mes échantillons et qui a toujours répondu avec gentillesse à mes interrogations.*

*Je remercie J. BERRIER qui a réalisé les observations au MEB et avec qui j'ai découvert des formes étranges d'éventail, de « cerveau », et de quoi donc encore!...J'ai également apprécié la qualité des lames minces effectuées par Y. BENARD.*

*Mais une grande majorité du travail n'aurait pu être menée à bien sans l'aide précieuse de l'équipe technique. Et ma pensée va à A. REGEARD. Elle m'a fait profiter de ses compétences à de nombreuses reprises et elle a su être là aussi dans les moments difficiles. Grâce à son dynamisme et sa conscience professionnelle nous avons finalement réussi à répondre à nos différentes interrogations, même si le CB s'en est parfois mêlé. Qu'elle sache par ces mots, que je lui adresse ma profonde reconnaissance.*

*Je n'oublie pas non plus F. GARNIER qui est venu sur le terrain ouvrir les fosses, qui a toujours été disponible pour m'aider à résoudre des problèmes plus ou moins majeurs (prises débranchées (!), pannes de voiture...). Mais il a su aussi être présent et efficace dans la phase finale de ce travail. Pour tout ça mais surtout pour tout le reste, je veux le remercier très sincèrement. Et là je voudrais également associer C. LASSAUSSE car il est bien « doux », quand les nuits se font plus courtes, de pouvoir s'appuyer sur un « branchou » solide.*

*Je veux également exprimer ma sincère reconnaissance à L.BARBIERO, A.JAFFREZIC, S.CAYOT-CROS et S.CROS. Ce petit groupe d'irréductibles est resté fidèle jusqu'aux dernières heures (parfois tardives) de cette aventure. Il m'a apporté un soutien moral au combien précieux en ces moments là et que j'ai pu apprécier à sa juste valeur.*

*Avant de conclure je désire remercier l'ensemble des chercheurs et ingénieurs du laboratoire ainsi que l'équipe technique qui à un moment ou à un autre m'ont apporté leur aide bien appréciable. Je suis aussi reconnaissante aux deux secrétaires, M. ANDERS et J. LE GUEVEL du labo, qui savent si bien régler nos divers soucis administratifs.*

*Enfin je terminerai cet avant propos par une pensée à l'égard de toutes ces personnes (thésards, stagiaires de tout poil et autres spécimens) qui ont jalonné mon séjour dans ce laboratoire et qui ont su le rendre tellement plus agréable et sûrement inoubliable. Je n'en nommerai aucun, certains sont encore là mais d'autres sont partis. Simplement j'espère qu'ils se reconnaîtront, les bretons DE Bretagne, normands, auvergnats, bourguignons, vosgiens, vendéens, pieds-noirs..., belges, indonésiens, brésiliens et autres habitants des pays du soleil, musiciens, chanteurs, compagnons de fête et de bureau... A vous tous un grand merci.*

# SOMMAIRE

|  |           |
|--|-----------|
| INTRODUCTION .....   | 1         |
| <b>PREMIERE PARTIE: CONTEXTE GENERAL</b> .....                                     | <b>5</b>  |
| <b>CHAPITRE I: LES FORMES SOLIDES DU FER</b> .....                                 | <b>7</b>  |
| <b>I: LES FORMES DU FER DANS LES SOLS</b> .....                                    | <b>8</b>  |
| 1: LES FORMES NATURELLES « D'OXYDES » DE FER.....                                  | 8         |
| 2: LES VOIES DE FORMATION DES « OXYDES » DE FER .....                              | 11        |
| 3: ROLE DES MICROORGANISMES SUR LES TRANSFORMATIONS DU FER.....                    | 21        |
| 4: CAS PARTICULIER: LES SOLS HYDROMORPHES .....                                    | 23        |
| <b>II: COMMENT CARACTERISER LES FORMES SOLIDES DU FER</b> .....                    | <b>26</b> |
| 1: PHASE DE SELECTION, DE CONCENTRATION ET DE PRESENTATION DES ECHANTILLONS .....  | 27        |
| 2: LES TECHNIQUES DE DISSOLUTION SELECTIVES) .....                                 | 28        |
| 3: LES METHODES PHYSIQUES .....  | 35        |
| 4: LES TECHNIQUES D'OBSERVATION .....  | 37        |
| <b>III: CADRE GENERAL DE L'ETUDE</b> .....   | <b>38</b> |
| 1: CONTEXTE PEDOLOGIQUE ET HYDRIQUE .....  | 39        |
| 2: LA DYNAMIQUE DU FER EN SOLUTION .....   | 39        |
| 3: NOS OBJECTIFS.....  | 42        |
| <b>DEUXIEME PARTIE: MATERIEL ET METHODES</b> .....                                 | <b>43</b> |
| <b>CHAPITRE II: MATERIEL</b> .....   | <b>45</b> |
| <b>I. LES ECHANTILLONS DE SYNTHESE</b> .....                                       | <b>45</b> |
| <b>II: LE MILIEU NATUREL - CHOIX DES ECHANTILLONS</b> .....                        | <b>48</b> |
| 1: CADRE GENERAL REGIONAL.....   | 48        |
| 2: LES SOLS PRESENTS SUR LE VERSANT .....  | 50        |
| 3: LES SITES DE PRELEVEMENT - CHOIX DES ECHANTILLONS .....                         | 51        |
| <b>CHAPITRE III: METHODES</b> .....  | <b>63</b> |
| <b>I. PRELEVEMENT ET PREPARATION DES ECHANTILLONS NATURELS</b> .....               | <b>63</b> |
| 1. LES ECHANTILLONS BRUTS.....   | 63        |
| 2: LES ECHANTILLONS A STRUCTURE CONSERVEE.....                                     | 65        |
| <b>II: LES METHODES PHYSIQUES</b> .....  | <b>66</b> |
| 1: LA DIFFRACTION DES RAYONS X .....   | 66        |
| 2: OBSERVATIONS REALISEES AU MICROSCOPE OPTIQUE POLARISANT .....                   | 71        |
| 3 OBSERVATIONS REALISEES EN MICROSCOPIE ELECTRONIQUE .....                         | 71        |
| 4: MESURE DE LA SURFACE SPECIFIQUE .....   | 72        |
| <b>III: LES METHODES CHIMIQUES</b> .....   | <b>72</b> |
| 1: DETERMINATION DE LA COMPOSITION CHIMIQUE DES ECHANTILLONS .....                 | 73        |
| 2: UTILISATION DES REACTIFS CHIMIQUES D'EXTRACTION EN CINETIQUE .....              | 74        |
| 3: UTILISATION PONCTUELLE DE CERTAINS REACTIFS D'EXTRACTION.....                   | 77        |
| 4: LES DISSOLUTIONS SELECTIVES EFFECTUEES SUR LES LAMES MINCES NON COUVERTES ..... | 79        |

|   |            |
|---|------------|
| <b>TROISIEME PARTIE: CARACTERISATION DES FORMES DU FER SYNTHETIQUES ET NATURELS...</b>                  | <b>81</b>  |
| <b>CHAPITRE IV: CARACTERISATION CHIMIQUE ET MINERALOGIQUE DES ECHANTILLONS.....</b>                     | <b>83</b>  |
| <b>I. LES ECHANTILLONS DE SYNTHESE.....</b>   | <b>83</b>  |
| 1: IDENTIFICATION ET CARACTERISTIQUES DES « OXYDES » DE SYNTHESE.....                                   | 83         |
| 2: CONCLUSION.....  | 88         |
| <b>II. LES ECHANTILLONS NATURELS.....</b>   | <b>90</b>  |
| 1: COMPOSITION DES ECHANTILLONS BRUTS.....  | 90         |
| 2: CONCLUSION.....  | 95         |
| <b>CHAPITRE V: CARACTERISATION MICROMORPHOLOGIQUE.....</b>  | <b>97</b>  |
| <b>I: DESCRIPTION GENERALE DES LAMES MINCES.....</b>  | <b>97</b>  |
| 1: L'ARENE SABLO-ARGILEUSE, IICGo.....  | 97         |
| 2: L'HORIZON STRUCTURAL REDOXIQUE, IISG.....  | 106        |
| 3: L'HORIZON ILLUVIAL REDOXIQUE ET DEGRADE, BTGD.....   | 108        |
| 4: L'HORIZON ELUVIAL ALBIQUE, EA.....   | 109        |
| 5: L'HORIZON ORGANO-MINERAL REDOXIQUE, LG.....  | 109        |
| 6: L'HORIZON FEM.....   | 113        |
| 7: SYNTHESE DES DIFFERENTES EXPRESSIONS DU FER REPARTIES SUR LE PROFIL.....                             | 115        |
| <b>II: TRAIT PARTICULIER: LES STRUCTURES EN EVENTAIL.....</b>   | <b>117</b> |
| 1: ANALYSES MORPHOLOGIQUE ET CHIMIQUE DES STRUCTURES EN EVENTAIL ISSUES DE L'HORIZON LG.....            | 117        |
| 2: INTERPRETATIONS DES OBSERVATIONS OBTENUES SUR LES STRUCTURES EN EVENTAIL (S.L.) DE L'HORIZON LG..... | 141        |
| 3: ANALYSES MORPHOLOGIQUE ET CHIMIQUE D'AUTRES EXEMPLES DE STRUCTURES EN EVENTAIL (S.L.).....           | 145        |
| 4: FORMATION - EVOLUTION DES STRUCTURES EN EVENTAIL (S.L.).....   | 169        |
| <b>CHAPITRE VI: CARACTERISATION DES FORMES DU FER PAR DES TECHNIQUES DE DISSOLUTION SELECTIVE.....</b>  | <b>173</b> |
| <b>I. MODE DE REPRESENTATION DES RESULTATS.....</b>   | <b>173</b> |
| <b>II. CINETIQUES D'EXTRACTION PAR LE REACTIF CITRATE-BICARBONATE.....</b>                              | <b>174</b> |
| 1: CB APPLIQUE A 20°C.....  | 174        |
| 2: CB APPLIQUE A 80°C.....  | 183        |
| <b>III: LES AUTRES REACTIFS.....</b>  | <b>185</b> |
| 1: LES REACTIFS UTILISES EN CINETIQUE.....  | 185        |
| 2: LES REACTIFS UTILISES « PONCTUELLEMENT ».....  | 190        |
| <b>IV: CONTROLE MINERALOGIQUE PAR DIFFRACTION DIFFERENTIELLE DES RAYONS X (DXRD).....</b>               | <b>190</b> |
| <b>V: LA DISSOLUTION DIFFERENTIELLE CBD-CB.....</b>   | <b>192</b> |
| 1: ORIGINE DE L'INVERSION DE PENTE.....   | 192        |
| 2: PARAMETRES INFLUENÇANT L'INVERSION DE PENTE.....   | 195        |
| <b>VI. CONCLUSION.....</b>  | <b>197</b> |
| <b>QUATRIEME PARTIE: INTERPRETATIONS GENERALES.....</b>   | <b>201</b> |

|  |            |
|--|------------|
| <b>CHAPITRE VII: CALIBRATION DU REACTIF CB.....</b>                                  | <b>203</b> |
| <b>I: LES ECHANTILLONS DE SYNTHESE .....</b>   | <b>203</b> |
| <b>II: LES ECHANTILLONS NATURELS.....</b>  | <b>205</b> |
| 1: LES ECHANTILLONS A CARACTERES REDOXIQUES .....                                    | 205        |
| 2: INFLUENCE DES CONDITIONS REDUCTRICES DU MILIEU .....                              | 207        |
| 3: ROLE DE LA TEMPERATURE.....   | 208        |
| 4: CONCLUSION.....   | 209        |
| <b>III: COMPARAISON AVEC D'AUTRES REACTIFS .....</b>                                 | <b>210</b> |
| 1: COMPORTEMENT DES DIFFERENTS REACTIFS .....  | 210        |
| 2: COMPORTEMENT DU REACTIF EDTA VIS A VIS DU REACTIF CB .....                        | 211        |
| 3: REGARD CRITIQUE SUR L'UTILISATION DES REACTIFS D'EXTRACTION SELECTIVE. ....       | 215        |
| <b>IV: CONCLUSION .....</b>  | <b>216</b> |
| <br>   |            |
| <b>CHAPITRE VIII: COMPARTIMENTATION DES FORMES DU FER .....</b>                      | <b>219</b> |
| <b>I. COMPARTIMENTATION DES FORMES DU FER A L'ECHELLE DU PROFIL.....</b>             | <b>219</b> |
| 1: L'ARENE SABLO-ARGILEUSE REDUCTIQUE, IICGO.....                                    | 219        |
| 2: L'HORIZON STRUCTURAL REDOXIQUE, IISG ET L'HORIZON ILLUVIAL REDOXIQUE, BTGD .....  | 222        |
| 3: L'HORIZON LABOURE REDOXIQUE, LG.....  | 223        |
| 4: L'HORIZON PETROFERRIQUE FEM.....  | 223        |
| 5: CONCLUSION.....   | 223        |
| <b>II. RELATION ENTRE LA DYNAMIQUE SAISONNIERE DU FER ET LES FORMES SOLIDES.....</b> | <b>224</b> |
| <b>III. CONCLUSION .....</b>   | <b>228</b> |
| <br>   |            |
| <b>CONCLUSIONS GENERALES.....</b>  | <b>231</b> |
| BIBLIOGRAPHIE.....   | 237        |
| ANNEXES .....  | 251        |
| LISTE DES FIGURES .....  | 267        |
| LISTE DES TABLEAUX .....   | 268        |
| LISTE DES PHOTOS .....   | 269        |

# Introduction

Les sols hydromorphes représentent des zones privilégiées dans le paysage dans lesquelles le fer peut facilement passer de l'état oxydé, fer (III) peu soluble, à l'état réduit, Fe(II) très soluble ( $Eh (Fe^{2+}/Fe^{3+}) = 0,77 \text{ V}$  à  $25^\circ\text{C}$  et 1 bar); ceci occasionne le développement de ségrégations et de distributions du fer particulières.

La séquence de sols hydromorphes retenue pour notre étude est développée dans une couverture limoneuse qui surmonte une arène granitique et est située à Quintin (Côtes d'Armor).

Une première étude (MAITRE, 1991), effectuée sur les eaux du sol sur cette séquence, avait montré que : 1) la mobilité du fer en solution était variable dans le temps (dynamique saisonnière) et dans l'espace (dépendance avec la nature de l'horizon) et 2) l'activité du fer était thermodynamiquement contrôlée par l'équilibre avec une espèce minérale métastable, l'hydroxyde ferroso-ferrique  $Fe_3(OH)_8$ ; mais ce minéral n'est connu pour l'instant qu'en synthèse au laboratoire.

Une seconde étude (WIDIATMAKA, 1994) proposant une caractérisation pédologique détaillée de cette même séquence, a démontré par des mesures physico-hydriques réalisées sur les sols sains et hydromorphes, le caractère actuel de l'hydromorphie.

Notre travail se place dans le prolongement de ces travaux précédents. On a ainsi cherché à identifier *in situ* les différentes expressions du fer sous forme solide en les caractérisant géochimiquement, micromorphologiquement et minéralogiquement en fonction du degré d'hydromorphie du milieu. Toute l'étude a été menée sur cette même séquence de sols à Quintin.

Le présent mémoire se subdivise en quatre parties et huit chapitres.

La première partie intitulée : « Contexte général de l'étude » est constituée, d'une part, d'un rappel des connaissances concernant les formes du fer dans les sols, la minéralogie des « oxydes » de fer et les principales voies de formation de ces « oxydes » dans les conditions prévalant à la surface de la Terre.

Elle propose, d'autre part, un exposé non exhaustif sur les différentes techniques analytiques permettant *a priori* d'aborder opérationnellement la caractérisation de ces formes du fer.

Dans cette première partie, le cadre de notre étude et les principaux résultats déjà obtenus sur la séquence de Quintin dans des travaux antérieurs, sont également rappelés en détail.

La seconde partie, intitulée : « Matériel et Méthodes », expose dans le chapitre II, les protocoles de synthèse des « oxydes » de fer utilisés pour calibrer le réactif citrate-bicarbonate (CB) ainsi qu'une présentation des différentes expressions du fer observées sur notre terrain.

Le chapitre III présente le protocole expérimental mis en oeuvre pour notre étude.

La troisième partie, intitulée : « Caractérisation des formes du fer synthétiques et naturelles » présente, dans le chapitre IV, les caractéristiques chimiques et minéralogiques des « oxydes » de synthèse et des échantillons naturels sélectionnés.

Le chapitre V est constitué d'une description micromorphologique détaillée des traits pédologiques observés principalement en lames minces. Pour les structures en éventail, des analogies entre les sites de Quintin, de Fougères (Bretagne, France) et de Konstantinov (Pologne) ont été repérées et un schéma de formation de ces structures a été proposé.

Le chapitre VI présente l'ensemble des résultats obtenues par dissolution sélective et diffraction des rayons X sur l'ensemble de nos échantillons.

Les chapitres VII et VIII constituent la quatrième partie intitulée : « Interprétations générales ». Le chapitre VII est consacré à la méthode de cinétique de dissolution sélective par le CB mise au point dans le cadre de cette étude, à la compartimentation des formes du fer en milieu hydromorphe, et à la comparaison de cette méthode avec d'autres compartimentations chimiques proposées dans la littérature et d'usage courant en Science du sol.



Le chapitre VIII propose, d'une part, une approche compartimentale des formes du fer , à partir de l'étude nos échantillons et, d'autre part, des schémas de formation des « oxydes » de fer en intégrant les données physico-hydriques et les données sur la géochimie des eaux du sol.

# **PREMIERE PARTIE**

## **CONTEXTE GENERAL DE L'ETUDE**

# Chapitre I: Les formes solides du fer dans les sols

Dans la plupart des matériaux pédologiques, même dans ceux en provenance de sols possédant les caractères nécessaires pour être classés comme « ferrallitiques », l'élément fer n'apparaît qu'en troisième, voire même parfois en quatrième position, dans la liste des éléments chimiques que révèlent les analyses totales (HERBILLON, 1994). Le fer, dans les sols, est donc beaucoup moins abondant que le silicium ou l'aluminium, par exemple. Malgré tout, le fer est un élément très important en pédologie. Même si une part non négligeable du fer est associée aux silicates primaires et secondaires, il s'exprime aussi sous forme « d'oxydes »<sup>1</sup>. Ces derniers peuvent se distribuer de manière diffuse dans un profil ou se concentrer préférentiellement dans les horizons particuliers dans des proportions pouvant dépasser 50% des minéraux présents. Ils sont observés à l'état de fins cristaux discrets, tels que ceux formant des cutanes sur les faces des minéraux de grande taille; ils peuvent aussi exister à l'état de concrétions dans des agrégats cimentés, dont la taille peut aisément atteindre quelques centimètres (TROLARD, 1995).

A l'état ferrique, la faible solubilité du fer en fait un élément très peu mobilisé en solution. Par contre, dans les milieux anaérobies, le fer, en raison de son aptitude à se réduire ( $Eh(Fe^{2+}/Fe^{3+}) = 0,77$  V à 25°C et 1 bar) et à former des complexes hydrosolubles, peut facilement être mobilisé dans le paysage. Il influence ainsi la genèse et la structure des sols par cimentation des agrégats ou par concentration diffuse dans des zones particulières. Concrètement, ces ségrégations du fer dans les horizons pédologiques sont utilisées comme un critère fondamental dans la classification des sols (SOIL SURVEY STAFF, 1975; PONNEMPERUMA, 1972; VAN BREEMEN, 1988; AFES, 1992; WRBSR, 1994)

---

<sup>1</sup> Le terme « oxydes » regroupe l'ensemble des oxydes, oxy-hydroxydes et hydroxydes.

Le réseau cristallin de certains « oxydes » autorise la substitution du fer par un métal; le nombre de métaux ayant des affinités avec le fer est élevé et les taux de substitution sont souvent non négligeables. Par ailleurs, les cristallites composant les « oxydes » de fer sont généralement de petite taille et présentent de grandes surfaces spécifiques. Cette configuration particulière fait que les « oxydes » interagissent fortement par adsorption avec les complexes organiques et inorganiques, parfois chélatants et avec la plupart des métaux (TROLARD, 1995).

Pour toutes ces raisons, l'étude du fer, de sa dynamique dans les sols et de ses formes solides est importante pour d'une part, comprendre la genèse des sols et d'autre part, comprendre le rôle joué par les composés du fer dans le transfert des polluants (métaux lourds, phosphore, nitrates...).

Il existe dans la littérature de nombreux chapitres d'ouvrages et d'articles de synthèse (par exemple SEGALIN, 1964; TAYLOR *et al.*, 1983; SCHWERTMANN, 1988; SCHWERTMANN et TAYLOR, 1989; HERBILLON, 1994; TROLARD, 1995) auxquels nous allons principalement nous référer dans la suite de ce chapitre.

## I: LES FORMES DU FER DANS LES SOLS

Dans ce paragraphe, nous nous limiterons à l'étude des « oxydes » de fer en précisant leurs différentes formes et leurs voies de formation. Nous aborderons également le rôle de l'activité microbienne dans les transformations du fer. Finalement, nous terminerons par une analyse plus précise des sols hydromorphes et du comportement particulier du fer dans ce type d'environnement.

### 1: Les formes naturelles « d'oxydes » de fer

Les principales formes cristallisées regroupées sous le terme d'« oxydes » de fer sont des oxydes au sens strict comme la magnétite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), la maghémite ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), ou l'hématite ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) et des oxy-hydroxydes comme la goéthite ( $\alpha\text{-FeOOH}$ ), la lépidocrocite ( $\gamma\text{-FeOOH}$ ), l'akaganéite ( $\beta\text{-FeOOH}$ ), et la feroxyhite ( $\delta\text{-FeOOH}$ ), ou la ferrihydrite dont plusieurs formules sont possibles ;  $(\text{Fe}_5(\text{O}_4\text{H}_3)_3$  d'après CHUKHROV *et al.* (1973);  $\text{Fe}_5\text{O}_7(\text{OH})\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  d'après TOWE et

BRADLEY (1967),  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{FeOOH} \cdot 2,6\text{H}_2\text{O}$  d'après RUSSEL (1979) ou encore  $\text{Fe}_4(\text{O},\text{OH},\text{H}_2\text{O})_{12}$  et  $\text{Fe}_{4,6}(\text{O},\text{OH},\text{H}_2\text{O})_{12}$  d'après EGGLETON et FITZPATRICK (1988).

A l'exception de la magnétite et de certaines hématites, tous les autres « oxydes » de fer sont issus de la pédogénèse. Ils résultent de l'altération directe de minéraux primaires contenant du fer ou bien de la transformation de minéraux secondaires ferrifères lorsque ceux-ci ne sont plus en équilibre avec les nouvelles conditions du milieu.

Par la suite, nous ne considérons ici plus que les « oxydes » de fer secondaires principaux qui sont : l'hématite, la maghémite, la goethite, la lépidocrocite et la ferrihydrite.

### 1.1: Les oxydes

► L'hématite d'origine pédogénétique est l'oxyde de fer secondaire le plus commun dans les horizons d'altération des régions tropicales arides (SCHWERTMANN, 1988). Généralement elle est associée à la goethite, mais elle est aussi le constituant majeur des concrétions magnétiques et dans ce cas elle est plus particulièrement associée à la maghémite (SCHWERTMANN, 1971). Lorsque l'hématite est idéale, sa formule chimique est  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  et son réseau cristallin se caractérise par un empilement hexagonal compact d'oxygène dont 2/3 des sites octaédriques sont occupés par un cation de  $\text{Fe}^{3+}$ . De couleur rouge évoluant parfois vers le violet, l'hématite a un très fort pouvoir pigmentant et masque souvent la couleur des autres oxydes éventuellement présents. Les cristallites synthétiques ont une forme hexagonale mais dans le milieu naturel, les particules sont isodimensionnelles avec une morphologie mal exprimée. Les substitutions du fer par l'aluminium sont fréquentes mais le taux de substitution ne dépasse pas 15%. Elle a un produit de solubilité  $\text{pKs} (= \text{pFe} + \text{pOH})$  d'environ 42,5 et une surface spécifique comprise entre 50 et 120  $\text{m}^2/\text{g}$ .

► Pour désigner la maghémite naturelle, la formule idéale  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  n'a pas vraiment de sens. En effet, TAYLOR et SCHWERTMANN (1974a) ont observé que ce minéral contient systématiquement de petites quantités de fer ferreux dans sa structure. Mais le pourcentage de Fe(II) par rapport au Fe(III) est toujours insuffisant pour pouvoir le classer comme magnétite dont la teneur théorique de fer ferreux est de 1/3 du fer total (FASISKA, 1967). La maghémite est souvent observée dans les profils très altérés, développés sur des roches mères basiques et ultrabasiques en conditions

climatiques tropicales et subtropicales. Cependant, les méthodes d'analyse habituelles ne sont généralement pas très sensibles à la détection de faibles quantités de maghémite dans des échantillons. Aussi, TAYLOR *et al.* (1983) admettent que la maghémite est probablement, beaucoup plus fréquemment présente dans les échantillons naturels que les résultats analytiques ne le laissent supposer. D'autre part, la maghémite est associée préférentiellement à des concrétions ferrifères magnétiques (OADES et TOWNSEND, 1963) pauvres en silice et en aluminium (TAYLOR et SCHWERTMANN, 1974a). Sa couleur est brun rougeâtre. Les substitutions par l'aluminium peuvent exister mais les limites ne sont pas connues. Son produit de solubilité pKs est de 40,5.

## 1.2: Les oxy-hydroxydes

➤ La goethite est l'oxy-hydroxyde le plus commun parmi les « oxydes » de fer. Elle se rencontre dans de nombreux environnements et dans des conditions climatiques très diversifiées. Sa formule idéale est  $\alpha$  FeOOH mais BRAGG (1937) la définit aussi comme un oxyde vrai, de formule  $\text{HFeO}_2$ , dans lequel la liaison hydrogène n'est pas assimilée à un groupement OH. Sa structure idéale est un empilement hexagonal compact d'oxygène dans lequel les cations  $\text{Fe}^{3+}$  occupent les sites octaédriques et forment des doubles rangs le long de l'axe [001]. Sa couleur est jaune ocre et sa présence confère aux sols une couleur brun-jaune ou jaune suivant qu'il y a ou non de la matière organique. Pour les goethites synthétiques, les cristallites ont la forme d'aiguilles mais dans le milieu naturel cette caractéristique est souvent mal exprimée et les formes sont irrégulières. Les phénomènes de substitutions sont très répandus. Dans le cas de l'aluminium, le taux de substitution peut atteindre 33%. Le produit de solubilité pKs est d'environ 43 et la surface spécifique varie de 60 à 200 m<sup>2</sup>/g.

➤ La lépidocrocite est un minéral moins répandu que la goethite et surtout présent dans les sols hydromorphes. Sa formule est  $\gamma$  FeOOH. Elle se caractérise par sa couleur orange. La morphologie des lépidocrocites synthétiques se traduit par des plaques allongées ou des lattes aux terminaisons dentellées. Ces morphologies sont ressemblantes à celles que l'on peut rencontrer dans les sols. Dans le milieu naturel, les phénomènes de substitution ne semblent pas être très communs cependant CHILDS et WILSON (1983) signalent un cas. Son produit de solubilité pKs est d'environ 41.

### 1.3: Les oxy-hydroxydes hydratés

➤ La ferrihydrite a longtemps été considérée comme un « hydroxyde ferrique amorphe », mais récemment elle a été reconnue comme un cristal d'oxy-hydroxyde hydraté de  $\text{Fe}^{3+}$  dont l'ordre cristallin à courte distance est bien défini (CHUKHROV *et al.*, 1973; EGGLETON et FITZPATRICK, 1988, MANCEAU et DRITS, 1993). En phase pure, elle peut être identifiée par diffraction des rayons X mais lorsqu'elle est associée à d'autres minéraux, sa détection est très difficile, voire impossible. Elle est caractéristique des accumulations récentes « d'oxydes » de fer. Elle est de couleur brun-rouge et se présente sous forme de particules sphériques de 3 à 7 nm de diamètre généralement très agrégées. Son produit de solubilité est très élevé, il est d'environ 38. La ferrihydrite se caractérise aussi par des surfaces spécifiques très grandes comprises entre 200 et 500  $\text{m}^2/\text{g}$ .

## 2: Les voies de formation des « oxydes » de fer (d'après HERBILLON, 1994 et TROLARD, 1995)

Les sources primaires de fer sont constituées par les silicates ferrifères et les sulfures primaires ainsi que par des oxydes primaires comme la magnétite et certaines hématites. L'altération de ces minéraux par des processus d'hydrolyse, de complexolyse et/ou d'oxydo-réduction, conduisent à trois « formes » principales de fer secondaire : du fer silicaté, c'est-à-dire engagé dans des phyllosilicates du complexe d'altération (smectites, vermiculites, par exemple), du fer, généralement ferrique, engagé dans des phases solides organo-minérales et du fer « individualisé » sous forme d'« oxydes » (HERBILLON, 1994). Dans les sols, en fonction des variations des conditions physico-chimiques du milieu (en particulier de Eh et pH), ces formes peuvent à leur tour servir de source primaire pour la formation de nouveaux composés ferrifères. De nombreux schémas présentant les différentes voies de formation des « oxydes » de fer sont proposés dans la littérature, notamment par SCHWERTMANN et TAYLOR (1989) et plus récemment par TROLARD (1995), correspondant respectivement aux figures I.1 et I.2. Dans ces derniers, on distingue principalement des transformations nécessitant des transferts d'éléments entre le solide et la solution et des transformations en phase solide.

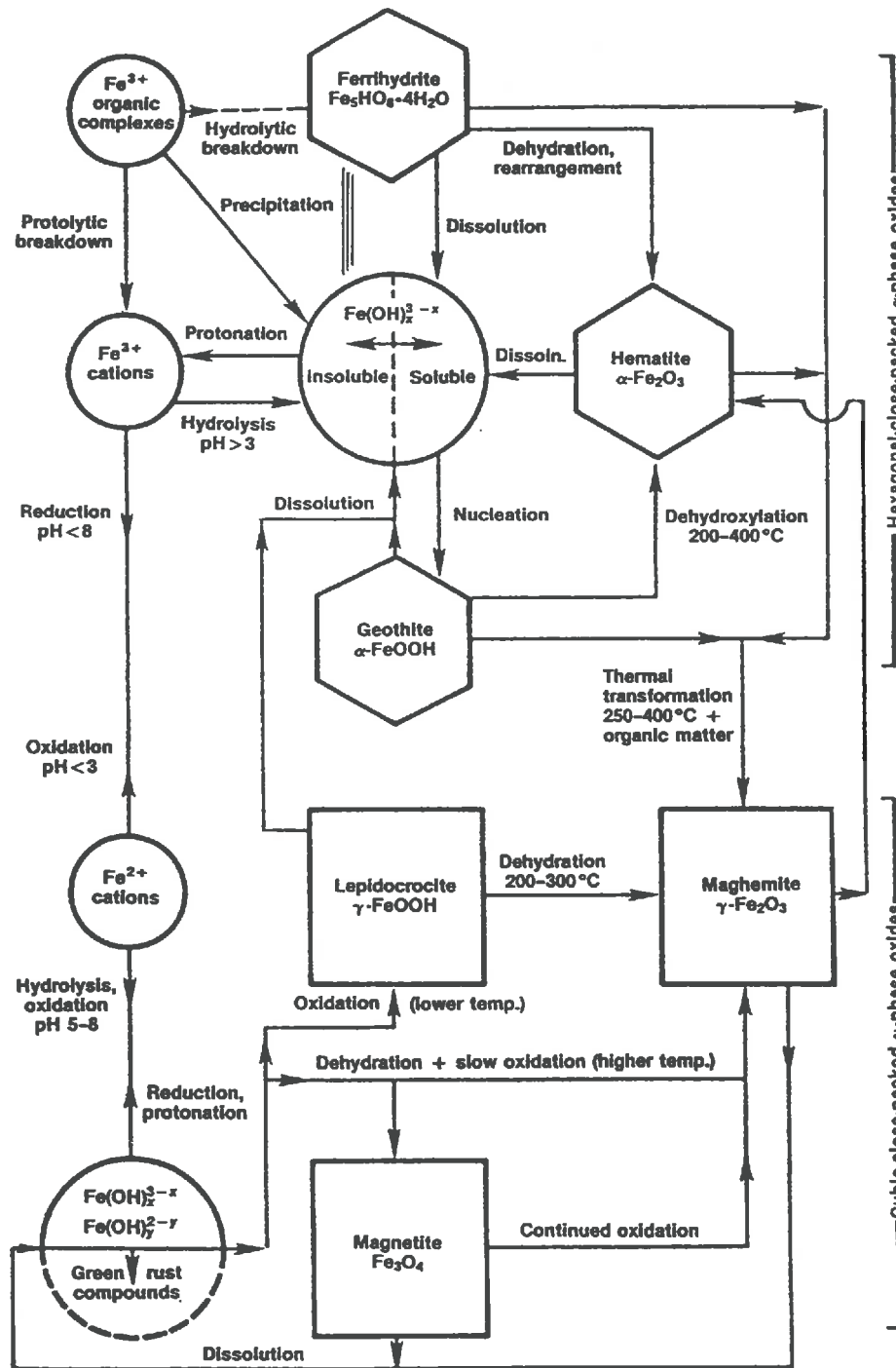


Figure I.1: Schéma de formation des « oxydes » de fer dans les sols (d'après SCHWERTMANN et TAYLOR, 1989)



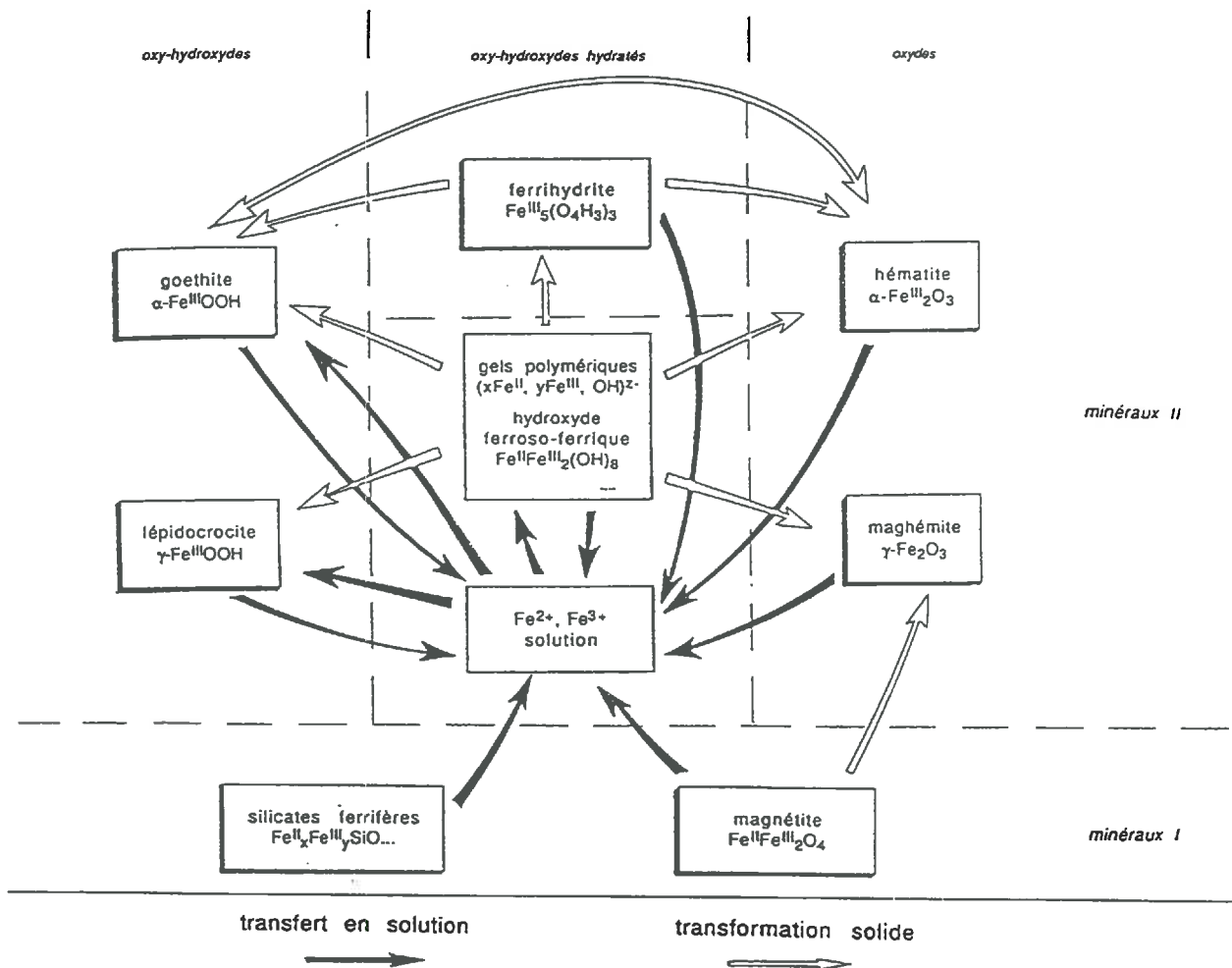


Figure I.2: Schéma des principales voies de formation des « oxydes » de fer dans les sols (d'après TROLARD, 1995)

### 2.1: Le fer en solution

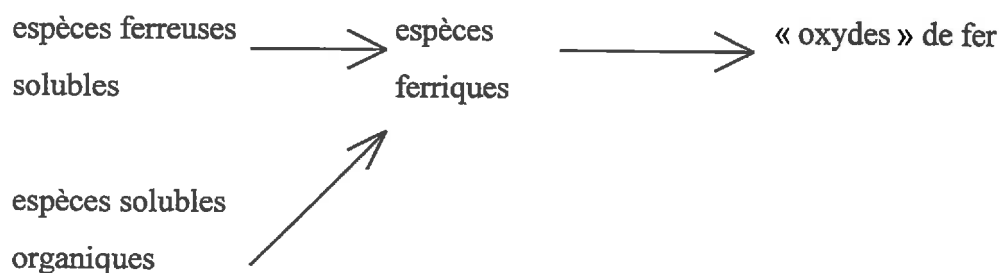
En solution, le fer peut se trouver sous forme de cations libres  $Fe^{2+}$  et  $Fe^{3+}$  dont les abondances relatives dépendent des conditions oxydo-réductrices et du pH du milieu. La solubilité du fer à l'état ferreux est plus élevée que celle du fer ferrique.

☞ Une fois libéré en solution, l'ion ferrique échangeable  $Fe^{3+}$  est rapidement hydrolysé, suivant une réaction acide-base, et donne des complexes hydroxylés monomères qui rapidement vont polymériser.  $Fe^{3+}$  peut former des complexes avec des anions minéraux (sulfate, phosphate,...) mais surtout avec des ligands organiques. Ces derniers augmentent considérablement la solubilité de  $Fe^{3+}$  en solution. Il s'agit notamment des anions oxalate, citrate mais aussi des acides humiques et fulviques plus complexes (STUMM et SULZBERGER, 1992).

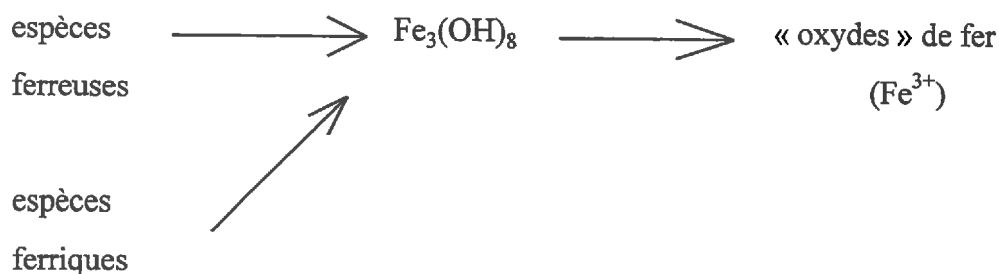
☞ L'ion ferreux  $\text{Fe}^{2+}$  ne sera présent que dans des milieux suffisamment acides et réducteurs. Comme pour l'ion ferrique, l'ion ferreux va s'hydrolyser pour donner également des complexes hydroxylés monomères pour lesquels les phénomènes de polymérisation sont beaucoup plus limités (STUMM et LEE, 1961).

Ainsi en solution et en fonction des conditions du milieu, il est possible d'avoir des espèces solubles de Fe(II), des espèces de Fe(III) souvent polymérisées, et des complexes organo-métalliques le plus généralement ferriques. A partir de ces espèces, HERBILLON (1994) propose schématiquement deux voies de néoformation pour les « oxydes » de fer.

1) Lorsque le milieu est oxydant; les espèces solubles présentes s'oxydent avant de précipiter.



2) Lorsque milieu est plus réducteur; les espèces solubles précipitent avant de s'oxyder complètement.



Dans ce schéma apparaît une nouvelle espèce représentée par la phase colloïdale ferroso-ferrique  $\text{Fe}_3(\text{OH})_8$  qui fait partie intégrante d'un compartiment qualifié de « gels » que nous allons développer ci-dessous.

## 2.2: Les « gels »

Ce compartiment occupe une place considérable dans la formation des « oxydes » de fer et s'il ne constitue pas un passage nécessairement obligé entre le fer en solution et la phase solide, l'ensemble des « oxydes » de fer peut se former à partir de lui. Ces « gels » correspondent à des hydroxydes et oxy-hydroxydes hydratés, à très faible degré d'ordre cristallin (COMBES *et al.*, 1989) Ces espèces sont métastables si bien qu'il demeure très difficile de les identifier dans les sols. Aussi de nombreuses informations concernant la composition de ce compartiment proviennent d'études menées en milieux synthétiques.

Dans des milieux synthétiques, FEITKNECHT et KELLER (1950) et BERNAL *et al.* (1959) ont observé et décrit un complexe solide, appelé « rouilles vertes » qui se forme facilement par réaction en solution entre des espèces hydroxo-ferreuses solubles et l'oxy-hydroxyde ferrique (la ferrihydrite). Ce solide est mixte et de stoechiométrie mal définie.

La formule générale admise pour décrire l'ensemble de ces « rouilles vertes » (« green rust ») s'écrit :

$[M_{a(6-x)}^{II} M_{bx}^{III} (OH)_{12}]^{x+} [(A)_{x/n}, y H_2O]^{-x}$  avec :  $0,9 < x < 4,2$ ;  $M_a$  et  $M_b$  sont respectivement, des cations métalliques divalent et trivalent,  $A^{-n}$  est l'anion compensateur et est compris entre 3,00 et 3,38 à température et humidité ambiantes (ALLMANN, 1968). Des travaux plus récents (HANSEN, 1989; 1990; HANSEN *et al.*, 1994) proposent les formules  $(Fe^{II}_4Fe^{III}_2(OH)_{12}) (CO_3, 3H_2O)$  et  $(Fe^{II}_4Fe^{III}_2(OH)_{12}) (SO_4, 3H_2O)$  pour les composés d'hydroxydes FeII-FeIII, respectivement, carbonaté et sulfaté.

Dans le milieu naturel, le fer en solution est parfois contrôlé par l'équilibre avec un tel complexe (PONNEMPERUMA, 1972; SCHWAB et LINDSAY, 1983; MAITRE, 1991). Mais pour l'instant, ce solide n'a été détecté par Mössbauer, qu'une seule fois, dans une vase étudiée par BENDER KOCH et MØRUP (1991).

L'ordre chronologique dans les séquences des processus d'oxydation et de précipitation agissant sur ce complexe ferroso-ferrique est important. En général, lorsque l'oxydation précède l'hydrolyse, ce sont les « oxydes » de fer de type  $\alpha$ , comme l'hématite et la goethite, qui se forment.

Au contraire, lorsque l'hydrolyse et la précipitation surviennent avant l'oxydation, ce sont les « oxydes » de fer de type  $\gamma$ , comme la lépidocrocite et la maghémite, qui sont privilégiés.

Par déshydratation, le complexe ferroso-ferrique donne:

- de la lépidocrocite dans un milieu fortement oxydant (FEITKNECHT, 1959; MISAWA *et al.*, 1973);
- de la maghémite dans un milieu où il y a conjonction de températures et de concentrations en fer(II) élevées (TAYLOR et SCHWERTMANN, 1974b).

Dans le compartiment des "gels", la matière organique joue également un rôle très important, ses caractéristiques déterminant les formes sous lesquelles le fer complexé sera lié.

Le fer bivalent, par exemple, sera préférentiellement associé à de la matière organique riche en azote (PAULI, 1968). Le fer trivalent peut être utilisé, directement, comme nutriment par certaines bactéries, induisant l'accumulation *in fine* de ferrihydrite (TAYLOR *et al.*, 1983). Ces processus peuvent résulter de la réaction directe de gels microbiens (CLAUS *et al.*, 1958), ou d'enzymes (ARISTOVSKAYA, 1974) sur le fer dans les réseaux cristallins des minéraux.

Par vieillissement et agrégation, ces dépôts biogéniques sont transformés, avec le temps, en indurations ferrugineuses et finalement, après une complète désagrégation de la matière organique, en « oxydes » de fer bien individualisés. Cependant, la nature des molécules organiques et les conditions sous lesquelles les différents complexes intermédiaires seront déstabilisés détermineront les formes minérales les plus stables (McHARDY *et al.*, 1974).

## **2.3: Les « oxydes » de fer**

### **2.3.1: La ferrihydrite**

Premier véritable « oxyde » de fer secondaire cristallisé, la *ferrihydrite* est souvent considérée comme le résultat de la décomposition microbiologique de composés organiques ferrifères suivie d'une hydrolyse et d'une précipitation. La persistance de ce minéral peu stable et fortement hydraté dans les milieux naturels, souvent très riches en matière organique (SCHWERTMANN, 1966), est expliquée par l'inhibition de la cristallisation des autres « oxydes »

de fer par adsorption d'ions inhibiteurs sur sa surface (SCHWERTMANN et FISCHER, 1973; FISCHER et OTTOW, 1972).

Au laboratoire, la synthèse de la ferrihydrite est favorisée par la présence de carbone dans la solution, soit sous forme de citrate ferrique (FISCHER et OTTOW, 1972); soit de carbonate ferreux rapidement oxydable (TAYLOR et SCHWERTMANN, 1978). KRAUSE *et al.* (1970) précisent, pour leur part, que dans un système carbonaté ferreux, des cations étrangers au système, comme Ca, Mg, Co ou Pb influencent également la synthèse de cet oxy-hydroxyde.

Par d'autres voies de synthèse, SCHEFFER *et al.* (1957) pour les phosphates, SCHELLMANN (1959) et SCHWERTMANN et THALMANN (1976) pour la silice, TAYLOR et SCHWERTMANN (1978) pour l'aluminium en fortes concentrations dans la solution et enfin TAYLOR *et al.* (1983) pour les anions contenant un groupement hydroxyle, montrent que la présence de ces espèces étrangères dans la solution, en empêchant la nucléation des autres « oxydes » de fer, favorisent la cristallisation de la ferrihydrite.

Par vieillissement et diminution des quantités de matière organique présentes dans le milieu, la ferrihydrite évolue en phase solide par déshydratation et agrégation. En fonction des conditions du milieu, elle donnera naissance soit à la goethite, soit à l'hématite (CHUCKHROV *et al.*, 1973).

### 2.3.2: La lépidocrocite.

Bien que la *lépidocrocite* puisse être synthétisée à partir de composés inorganiques à base de Fe(III) (FORDHAM, 1970; MURPHY *et al.*, 1975) et de chélates ferriques (Mc HARDY *et al.*, 1974), SCHWERTMANN et THALMANN (1976) maintiennent que la lépidocrocite ne peut se former naturellement qu'en présence de fer ferreux. SCHWERTMANN et FECHTER (1994) montrent que la lépidocrocite constitue la phase dominante résultant de l'oxydation des « rouilles vertes ».

Deux faits confortent cette hypothèse.

- Le premier est apporté par SCHWERTMANN (1973) qui constate que, lorsque la lépidocrocite est synthétisée par oxydation en phase aqueuse d'un système ferreux, sa morphologie est similaire à celle des lépidocrocites naturelles.

- Le second est que le milieu hydromorphe est le milieu naturel le plus propice à la production de fer(II) par l'intermédiaire de l'activité microbienne anaérobie.

Au laboratoire cependant, on démontre aussi que, pour qu'il y ait précipitation préférentielle de la lépidocrocite, il faut que:

- le milieu soit faiblement concentré en fer(II) et plutôt aéré (TAYLOR et SCHWERTMANN 1978);

- l'oxydation soit suffisamment rapide pour que le complexe ferroso-ferrique ne se forme pas (TAYLOR *et al.*, 1983);

- l'hydromorphie se fasse en présence d'autres « oxydes » de fer (TAYLOR *et al.*, 1983);

- la solution soit faiblement carbonatée (SCHWERTMANN, 1959a; SCHWERTMANN et FITZPATRICK, 1977);

- les concentrations en aluminium ou en silice dans la solution soient négligeables (SCHWERTMANN et THALMANN, 1976).

Ces restrictions importantes à la formation de la lépidocrocite semblent expliquer sa relative rareté dans les sols et les paysages.

### 2.3.3.: La goethite

La *goethite* peut se former à partir de réactions établies soit à partir d'un système ferreux, soit à partir d'un système ferrique.

- Dans un système ferreux, la goethite peut se former par précipitation de la ferrihydrite à condition que le milieu soit propice à la coexistence simultanée des deux espèces en solution (FISCHER, 1973). De fortes concentrations en fer ferreux et un faible taux d'aération semblent en favoriser la précipitation (TAYLOR et SCHWERTMANN, 1978).

- Dans un système ferrique, par hydrolyse lente d'une solution ferrique, la solution peut se trouver sursaturée par rapport à la goethite et sous saturée par rapport à la ferrihydrite dont le produit de solubilité est plus élevé que celui de la goethite, il y a alors nucléation et la goethite se met à croître, nourrie par des espèces solubles ferriques comme par exemple,  $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$  (KNIGHT et SYLVA, 1974, HERBILLON, 1988).

La présence d'ions étrangers dans les solutions de synthèse retarde ou inhibe le plus souvent la formation des « oxydes » de fer. Dans le cas de la goethite, c'est le phénomène inverse qui est plutôt observé. Ainsi, la présence de chlorure, de sulfate, de nitrate ferreux ou de carbonate ferreux dans la solution semble favoriser ou du moins ne pas empêcher la nucléation et la croissance cristalline de la goethite (TAYLOR et SCHWERTMANN, 1978).

L'aluminium (avec un rapport Al/Al+Fe compris entre 0,1 et 0,3) a également une influence positive sur la formation de la goethite par rapport à l'oxy-hydroxyde  $\gamma$  et peut, en raison de son rayon ionique comparable à celui de  $Fe^{3+}$ , être facilement inclus dans sa structure.

STAUFFER et LOVELL (1968) pour les complexes hydroxo-ferriques, et TAYLOR et McKENSIE (1980) pour les complexes hydroxo-alumineux, montrent que ces espèces, en limitant l'oxydation du fer  $2+$  de la solution, ont tendance à s'agréger et à former un hydroxo-carbonate-Fe(II)-Al(III) de couleur verte, isostructural du groupe minéral de la pyroaurite. Ce minéral très instable joue un rôle important dans la formation de la goethite et des goethites alumineuses dans des solutions carbonatées ou de faibles quantités d'oxygène sont dissoutes.

Ce dernier processus réactionnel constitue pour ces auteurs, le processus le plus probable dans le milieu naturel car il se déroule au voisinage de la neutralité, à température ambiante et utilise des composés qui ont une bonne chance d'exister dans les systèmes d'altération superficiels.

#### 2.3.4: L'hématite

Un des précurseurs de l'hématite est la ferrihydrite décrite ci-dessus (COMBES *et al.*, 1990). Cette dernière en vieillissant, s'agrége et par déshydratation des fines particules donne naissance à de l'hématite. Les facteurs accélérant le processus d'agrégation sont :

- de fortes teneurs en ferrihydrite (SCHWERTMANN et FISCHER, 1973);
- la présence de certains anions, comme l'oxalate (FISCHER et SCHWERTMANN, 1975) ou de certains cations, comme le calcium et le magnésium (SCHELLMANN, 1959);
- la présence de faibles quantités d'aluminium co-précipitées avec la ferrihydrite (GASTUCHE *et al.*, 1964).

Sur le dernier point concernant l'aluminium, SCHWERTMANN *et al.* (1979) notent que la co-précipitation par juxtaposition des deux pôles: ferrihydrite pure et hydroxyde d'aluminium ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ), ne permet pas de synthétiser de l'hématite alumineuse.

SCHWERTMANN *et al.* (1977) observent aussi, lorsque les teneurs en aluminium sont plus élevées, un retard à la croissance cristalline selon l'axe c du cristal et/ou un désordre croissant dans la structure de l'hématite. Lorsque les teneurs en aluminium sont encore plus élevées, un retard croissant à la cristallisation, voire l'inhibition de la nucléation de l'hématite sont constatés par ces mêmes auteurs.

Indépendamment de la voie de formation par l'intermédiaire de la ferrihydrite, en phase solide, l'hématite peut être obtenue par déshydratation de la goethite à des températures supérieures à 300°C. Cependant, ce dernier mécanisme n'est pas considéré comme responsable de la richesse de certains sols en hématite ou de l'existence des associations d'hématites et de goethites, dans les conditions d'altération superficielles.

### 2.3.5: La maghémite

La maghémite peut se former à partir de gels polymériques ferroso-ferriques (cf supra). La formation de la maghémite par rapport à celle de la lépidocrocite sera favorisée par des températures et des concentrations en fer ferreux plus élevées dans la solution du sol (TAYLOR et SCHWERTMANN, 1977b). Elle peut aussi se former naturellement par oxydation des magnétites primaires en phase solide. Des pseudomorphes de maghémites sont ainsi observés dans des horizons altérés où la magnétite était initialement présente (BONIFAS, 1959). Elle peut aussi se former par déshydratation de la lépidocrocite et par transformations thermiques d'autres oxy-hydroxydes, tels que la goethite en présence de matière organique (SCHWERTMANN et HEINEMANN, 1959).

Cependant, leur association intime avec d'autres « oxydes » de fer, d'origine pédogénétique et présumés formés essentiellement à partir de fer mobile en solution, suggère que ce mécanisme n'est pas très courant dans la genèse naturelle de la maghémite (OADES et TOWNSEND, 1963; SCHWERTMANN et TAYLOR, 1977b).



### 2.3.6 Conclusion

En résumé:

1) les « oxydes » secondaires susceptibles de se former directement à partir de la solution dans des conditions prévalant à la surface de la Terre sont la goethite, la lépidocrocite et les gels hydroxoferriques;

2) tous les « oxydes » de fer secondaires sont susceptibles de se former par transformation en phase solide; en particulier, l'hématite et la ferrihydrite ne peuvent être obtenues que par cette voie;

3) parmi les « oxydes » secondaires, la goethite et l'hématite représentent les phases stables à long terme;

4) ce sont les conditions initiales (teneurs en matière organique, en éléments étrangers...) et du milieu (pH, Eh) qui conditionnent l'émergence de telle ou telle espèce.

## **3: Rôle des microorganismes sur les transformations du fer**

De nombreux ouvrages traitent des transformations microbiennes du fer comme par exemple DOMMERGUES et MANGENOT (1970); MULDER (1972) ou LUNDGREN et DEAN (1979)

Les conditions physico-chimiques du milieu (Eh, pH) et leur modification ont une influence directe sur la stabilité du fer en solution. Et si les conditions sont favorables, le fer peut précipiter et ainsi s'immobiliser dans le profil. Mais ces mécanismes ne sont pas les seuls et dans les phénomènes de solubilisation et de précipitation du fer, il faut tenir compte du rôle majeur des microorganismes. Ces derniers transforment le fer soit directement, soit indirectement.

### **3.1: Réduction biologique du fer**

Une fois formés, les « oxydes » de fer peuvent à nouveau être remobilisés. A ce stade, la réduction microbienne est de loin le processus le plus important dans les sols. La réduction bactérienne a lieu dans tous les milieux où le déficit en oxygène peut se produire. Le milieu devenant anoxique, les bactéries anaérobies se développent. Cette réduction est liée au métabolisme respiratoire des microorganismes. Les microorganismes anaérobies (*Pseudomonas*, *Clostridium*, *Bacillus*), en l'occurrence les bactéries ferri-réductices, utilisent alors le fer ferrique comme accepteur final d'électrons produits lors de l'oxydation de substances organiques. Le mécanisme de transfert

d'électrons en lui même est encore mal connu mais il semblerait qu'il s'agisse d'un mécanisme enzymatique facilité si le microorganisme est en contact avec la surface de l'oxyde (MUNCH et OTTOW, 1983).

La réduction bactérienne semble influencée par la nature cristallographique des particules ferriques. MUNCH et OTTOW (1980) montrent que les formes amorphes de Fe(III) sont toujours réduites plus facilement que les formes cristallisées. En conditions synthétiques, la réduction de ces espèces cristallisées semble être contrôlée par la stabilité thermodynamique des phases minérales et de leur surface spécifique (FISCHER, 1988). L'aluminium substitué au fer dans un minéral peut également constituer un obstacle à la dissolution bactérienne. Ainsi, RAJOT (1992) explique le jaunissement d'horizons rouges de sols tropicaux par la réduction bactérienne complète de l'hématite alors qu'une partie de la goethite substituée persiste.

Il peut également exister une réduction bactérienne indirecte du fer due soit à un simple abaissement du Eh, soit à la production de métabolites organiques réducteurs. Mais ces deux mécanismes paraissent mineurs par rapport au cas précédent.

### **3.2: Oxydation biologique du fer**

Cette transformation a lieu par voie directe et en aérobiose. Elle met en cause des bactéries qui utilisent la réaction d'oxydation comme source d'énergie. Ces phénomènes se développent dans les eaux pauvres en matière organique soluble, pourvues en oxygène dissout et contenant du fer ferreux. Ces ferro-bactéries ou sidérobactéries provoquent la précipitation du fer sous forme d'hydroxydes ferriques. Le rendement énergétique de la réaction d'oxydation étant faible, une grande quantité de fer ferreux doit être oxydée ce qui explique l'abondance des précipitations d'hydroxydes ferriques (DOMMERGUES et MANGENOT, 1970).

Certaines bactéries comme par exemple *Thiobacillus ferrooxidans*, sont adaptées à des conditions très acides (pH<3). L'oxydation et la précipitation du fer dans ces milieux sont indiscutablement liées à l'activité de ces microorganismes (COLMER *et al.*, 1950; SILVERMAN et LUNDGREN, 1959; LANDESMAN *et al.*, 1966).

D'autres bactéries (*Leptothrix*, *Sphaerotilus*, *Gallionella*) sont actives à des pH plus proches de la neutralité. Ces dernières ont fait l'objet de nombreuses études car elles sont responsables du colmatage des drains par les hydroxydes de fer (IVARSON et SOJAK, 1978; HOUOT, 1985). Elles provoquent la précipitation des hydroxydes de fer qui se déposent alors sur les gaines (*Leptothrix*, *Sphaerotilus*) ou sur les pédoncules spiralés (*Gallionella*). Cependant dans les sols, leur rôle sur l'oxydation de  $Fe^{2+}$  est encore discuté. En effet, à de telles valeurs de pH, il est possible que la précipitation du fer résulte en grande partie de processus physico-chimiques.

La biodégradation des ligands organiques liés au fer  $3+$  constitue un autre mode de formation biologique des « oxydes » de fer. Il s'agit donc d'un processus indirect. Les microorganismes hétérotrophes utilisent les anions organiques des complexes comme sources de carbone et d'énergie. Le  $Fe^{3+}$  alors libéré en solution est rapidement hydroxylé et précipite. Les microorganismes se développent bien en aérobiose. Ceci suggère que la biodégradation des complexes organo-métalliques sera lente dans les sols hydromorphes notamment engorgés et plus rapide dans les sols bien aérés (BERTHELIN et CHEIKZADEH-MOSSADEGH, 1977).

## 4: Cas particulier: les sols hydromorphes

### 4.1 Définition de l'hydromorphie

Les sols sont dits hydromorphes lorsqu'on observe des traits pédologiques attribuables à un excès d'eau (AFES, 1992). Cependant, pour qu'il y ait hydromorphie, l'excès d'eau doit être accompagné de modifications particulières du contexte physico-chimique et biologique du milieu (Tableau I.1, d'après TROLARD *et al.*, 1995a). Ainsi, il faut que simultanément il y est :

- la présence d'un excès d'eau;
- la restriction de la ressource en oxygène;
- la présence de substrats métabolisables;
- des conditions de température permettant l'activité de la microflore;
- la présence d'éléments susceptibles de changer d'état d'oxydo-réduction et d'enregistrer ces changements de façon plus ou moins irréversible, i.e. de marqueurs géochimiques de l'hydromorphie.

Tableau I.1: Relation entre les processus induisant l'hydromorphie et les propriétés pédologiques du milieu

| Processus         | Propriété pédologique   |
|-------------------|---|
| saturation en eau | occupation de l'espace poral  |
| engorgement       | temps de résidence de l'eau élevé   |
| anaérobiose       | par suite de la restriction en oxygène, utilisation par la microflore d'autres accepteurs d'électrons |
| oxydo-réduction   | transfert d'électrons entre donneurs et accepteurs  |
| hydromorphie      | présence de caractère attribuable à un excès d'eau  |

La vitesse de diffusion de l'oxygène dans les sols saturés est très faible, dix mille fois plus faible que dans les sols bien drainés (HOWELER et BOULDIN, 1971). Ce déficit en oxygène va modifier l'activité bactérienne. Les bactéries aérobies disparaissent au profit des bactéries anaérobies (BERTHELIN, 1982). Lorsque l'anoxie persiste, ces dernières utilisent des composés minéraux comme accepteurs d'électrons.

#### 4.2 Les marqueurs géochimiques de l'hydromorphie (d'après TROLARD *et al.*, 1995a)

Classiquement, les accepteurs stables d'électrons, par ordre décroissant de potentiel d'oxydo-réduction (tableau I.2), sont : l'ion nitrate, les « oxydes » de manganèse, les « oxydes » de fer, l'ion sulfate et le CO<sub>2</sub>(g).

Les éléments chimiques composant ces accepteurs peuvent être séparés en deux groupes:

- C, N et S sont des constituants de la matière vivante et entrent dans les cycles biogéochimiques; les réservoirs de C, N et S sont essentiellement les composés organiques; en même temps, ce sont des éléments atmosphériques, donc susceptibles d'être échangés sous forme gazeuse entre le sol et l'atmosphère;

- Fe et Mn sont des constituants majeurs des minéraux des sols et surtout des « oxydes »; ce sont des éléments sidérophiles, seulement échangés entre minéraux et solutions.

Tableau I.2: Les potentiels d'oxydo-réduction critiques décroissants des différents accepteurs d'électrons

| Réactions   | log K° * | pe <sub>critique</sub> |
|---|----------|------------------------|
| $1/8 \text{ NO}_3^- + 5/4 \text{ H}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons 1/8 \text{ NH}_4^+ + 3/8 \text{ H}_2\text{O}$ | 14,91    | 5,4                    |
| $1/2 \text{ MnO}_2 + 2 \text{ H}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons 1/2 \text{ Mn}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$        | 20,69    | 3,2                    |
| $\text{Fe}(\text{OH})_3 + 3 \text{ H}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + 3/8 \text{ H}_2\text{O}$   | 15,87    | 1,8                    |
| $1/8 \text{ SO}_4^{2-} + \text{H}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons 1/8 \text{ S}^{2-} + 1/2 \text{ H}_2\text{O}$   | 2,52     | -5,2                   |

\* données de Sposito (1981) à 298, 15 K et 1 bar

L'abondance relative de ces éléments dans le sol fait que le pouvoir tampon rédox des sols est essentiellement dû aux « oxydes » de fer (PONNEMPERUMA, 1972; VAN BREEMEN, 1988; STUMM et SULZBERGER, 1992).

#### 4.3 Typologie des sols hydromorphes (d'après BOURRIE *et al.*, 1994)

Les sols hydromorphes se rencontrent généralement dans des situations topographiques de pente très faible à nulle et où les filets d'eau convergent localement vers des dépressions, soit sur des plateaux, soit dans des zones de bas-fond. On parle alors de sols hydromorphes *topomorphes*. Ceci est attesté par la concordance cartographique observée entre la présence de sols hydromorphes et des indices combinant la pente et la convergence topographiques dits indices de saturation potentielle (MEROT et EZZAHAR, 1991; MEROT et BRUNEAU, 1993).

A côté de cette première occurrence de sols hydromorphes, on trouve des sols hydromorphes sur des versants, dans des conditions où *a priori* le drainage topographique est bon. Ces zones hydromorphes coïncident généralement avec la présence à faible profondeur d'un substrat imperméable, et on peut parler alors de sols hydromorphes *lithomorphes*.

Mais dans d'autres cas, c'est la pédogénèse elle-même qui, par suite de modifications dans la nature et/ou l'organisation des constituants, aboutit à une diminution de la perméabilité du sol. On peut parler de sols hydromorphes *automorphes*. C'est le cas, par exemple, de la séquence d'évolution pédogénétique observée dans les formations limoneuses en climat tempéré humide (JAMAGNE,

1970; PEDRO *et al.*, 1978) ou encore des systèmes de sols sur barres pré littorales en Guyane française (BOULET *et al.*, 1982).

#### 4.4 Minéralogie (d'après TROLARD, 1995)

Les « oxydes » de fer les plus typiques des sols hydromorphes sont la lépidocrocite (SCHWERTMANN, 1973; TAYLOR *et al.*, 1983; SCHWERTMANN et FECHTER, 1994), la ferrihydrite et la goethite (SCHULZE, 1989). Ces « oxydes » y sont très souvent mal cristallisés et la goethite ne présente que de très faibles taux de substitution par l'aluminium (HERBILLON, 1994). De plus, les nombreuses études de laboratoire suggèrent l'existence dans ces sols des « rouilles vertes » (BERNAL *et al.*, 1959; BRINDLAY et BISH, 1976; TAYLOR, 1980, 1982; CUTTLER *et al.*, 1990; HANSEN, 1989, 1990; HANSEN *et al.*, 1994) dont une première observation dans le milieu naturel a été réalisée par BENDER KOCH et MØRUP (1991).

Dans des conditions réductrices, ces minéraux sont instables et le fer ferreux peut facilement migrer dans le paysage. Lorsque les conditions redeviennent oxydantes,  $Fe^{2+}$  devient  $Fe^{3+}$  et la lépidocrocite, la ferrihydrite et la goethite peuvent précipiter.

Dans les sols hydromorphes, les couleurs bleu et bleu-vert sont supposées liées à la présence dans les sols de composés de valences mixtes Fe(II)-Fe(III) (TAYLOR et MCKENSIE, 1980). Désignées sous le nom de « rouilles vertes », ces composés sont des phyllo-hydroxydes, isostructuraux de la pyroaurite (ALLMAN, 1968; TAYLOR, 1973; BRINDLEY et BISH, 1976). Les préparations synthétiques de ces composés réagissent avec l'oxygène de l'air, induisant rapidement des changements de structure et de couleur (BENDER KOCH et MØRUP, 1991; HANSEN *et al.*, 1994; SCHWERTMANN et FECHTER, 1994). De tels changements de couleur peuvent être observés après une courte exposition à l'oxygène de l'air d'échantillons extraits des horizons réduits des sols hydromorphes.

## II: COMMENT CARACTERISER LES FORMES SOLIDES DU FER

Il existe une large gamme de méthodes chimiques et physiques pour caractériser les formes du fer. Les informations recueillies sont très variables (identification du minéral, taille des cristallites,

morphologie, caractéristiques cristallographiques...) et font appel à diverses propriétés intrinsèques et extrinsèques du minéral. Les informations sont aussi bien qualitatives que quantitatives.

L'objectif de ce chapitre n'est pas de faire une présentation exhaustive des méthodes disponibles; différents ouvrages s'y sont intéressés parmi lesquels on peut citer (BORGGAARD, 1988; LOVELAND, 1988). Simplement, nous présenterons les méthodes les plus couramment employées en insistant préférentiellement sur celles que nous utiliserons par la suite et en ayant soin de préciser leurs avantages, leurs limites mais aussi les améliorations qui ont pu être apportées.

## **1: Phase de sélection, de concentration et de présentation des échantillons**

Les formes du fer sont souvent présentes en faible quantité dans les sols, elles sont mal cristallisées et masquées par les autres minéraux cristallisés associés. Pour « améliorer » la qualité de ces échantillons vis à vis des limitations instrumentales, des procédures de sélection, de préconcentration et de présentation des échantillons sont effectuées. Cette étape préalable est souvent indispensable pour rendre les méthodes d'analyse mises en oeuvre ultérieurement plus performantes. Plusieurs techniques sont proposés.

- Il peut s'agir d'une séparation manuelle directement sur le terrain des différents sites d'accumulation du fer (taches, concrétions...), mais aussi d'autres techniques faisant intervenir la taille des particules, leur densité et leur propriété magnétique (SCHULZE, 1988).

- Il peut s'agir de techniques de microprélèvement sous binoculaire sur des échantillons bruts (TROLARD *et al.*, 1989; SOULIER, 1991) ou sous microscope à partir de lames minces (MEUNIER et VELDE, 1982).

- Il peut s'agir encore de traitements chimiques sélectifs dont l'objectif est de détruire certains constituants en espérant améliorer la réponse de la fraction résiduelle (TAMM, 1922; SCHULZE, 1984; SINGH et GILKES, 1992; TROLARD *et al.*, 1995b).

Dans le cas particulier où le maintien des conditions rédox est indispensable pour la préservation des échantillons, on peut procéder à une congélation des échantillons par de la neige carbonique; ce qui permet de retarder l'oxydation par l'oxygène de l'air suffisamment longtemps pour réaliser un spectre de diffraction des rayons X ou par spectrométrie Mössbauer (TAYLOR,

1982; MURAD et TAYLOR, 1984), ou effectuer toutes les manipulations dans une boîte à gants sous atmosphère d'azote désoxygénée (HANSEN, 1989).

Pour l'étude des formes solides du fer deux types de support des échantillons peuvent être utilisés: des lames minces non couvertes et des poudres obtenues par microprélèvement ou pas (AROCENA *et al.*, 1989; SOULIER, 1991; TROLARD *et al.*, 1993). Les techniques de dissolution sélective sont même appliquées sur les lames minces non couvertes. Cependant, AROCENA *et al.* (1989) émettent des réserves quant à la représentativité des dissolutions sélectives réalisées sur lames minces comparées à celles appliquées sur des échantillons en poudre. La comparaison des résultats doit être effectuée avec précaution, car la taille des particules d'« oxydes » de fer peut être jusqu'à 1000 fois plus petite que l'épaisseur de la lame mince (30µm) (SCHWERTMANN, 1988) et d'autre part, car l'imprégnation par la résine diminue l'accessibilité des particules par le réactif.

## **2: Les techniques de dissolution sélectives** (d'après BORGGAARD, 1988; TROLARD *et al.*, 1995b)

Les techniques de dissolution sélective ont été développées historiquement pour atteindre trois objectifs différents.

Le premier consiste en une "simplification" de l'échantillon naturel brut en éliminant certains constituants pour faciliter des séparations granulométriques ou des analyses ultérieures de la fraction résiduelle. Il a été à l'origine de certains protocoles chimiques testés en Science du Sol (par exemple TAMM, 1922).

Le second consiste en l'estimation de la concentration globale des phases ferrifères mal cristallisées ou présentes en faibles proportions dans les échantillons. A cette fin, les méthodes ont été modifiées ou complétées (p.e. SCHWERTMANN, 1959b; DE ENDREDY, 1963; MEHRA et JACKSON, 1960).

Enfin, le troisième objectif consiste à identifier les différentes phases vectrices et le cortège d'éléments associés (i.e. adsorbés ou substitués dans le minéral porteur). Pour ce faire, les réactifs sont appliqués de telle sorte que la mise en solution des échantillons naturels soit la plus contrôlée possible.



## 2.1: Spécificité et sélectivité

Idéalement une technique de dissolution devrait être spécifique d'un seul minéral, mettant en solution quantitativement la phase minérale en question et en laissant les autres constituants de l'échantillon inchangés.

Pour les échantillons naturels, qu'ils soient de sols ou de sous-sols, argileux ou non, de telles techniques n'existent pas car les protocoles de mise en solution sont testés d'après les propriétés de dissolution et non pas en fonction de la minéralogie (BORGGAARD, 1988). Les matériaux naturels peuvent contenir, a priori, plusieurs phases minérales ayant des propriétés de mise en solution plus ou moins similaires. Et pour compliquer encore un peu le raisonnement, l'aspect cinétique de la mise en solution d'un mélange de minéraux est affecté par leur cristallinité. En effet, pour une même formulation chimique, de larges cristaux parfaits sont plus difficilement solubles que de petits cristaux imparfaits.

Cependant, à partir d'études expérimentales réalisées sur des échantillons synthétiques (SCHWERTMANN, 1984; TORRENT *et al.*, 1987; LIM-NUNEZ *et* GILKES, 1987; SCHWERTMANN *et al.*, 1989...), il est possible de dégager certaines tendances.

Ainsi, il est admis qu'une substitution partielle d'un élément chimique par un autre, dans le réseau cristallin d'un minéral peut augmenter sa stabilité par rapport à sa mise en solution. En effet, SCHWERTMANN (1984) a observé par exemple, que la vitesse de dissolution d'une goethite synthétique dans de l'acide chlorhydrique diminue sensiblement lorsqu'une partie des atomes de fer est substituée par de l'aluminium.

Bien que les techniques de dissolution ne permettent pas d'identifier un seul composé de fer dans un échantillon naturel, elles sont en principe capables de dissoudre sélectivement une certaine fraction ou phase (ces deux termes étant par conséquent utilisés de manière indifférenciée) des minéraux ferrifères naturels. La fraction est ainsi constituée par un certain nombre de constituants, qui peuvent être identifiées par d'autres techniques.

Le point crucial dans la sélectivité des techniques de mise en solution est de savoir comment elles permettront de distinguer entre elles, nettement et clairement, les différentes phases ferrifères d'un échantillon naturel.

Pour des applications pratiques, telles que des analyses de routine d'échantillons naturels, il est souhaitable que ces techniques soient relativement rapides et simples d'emploi. Les résultats doivent être reproductibles et le mode opératoire raisonnablement robuste.

En effet, de faibles variations des paramètres opératoires tels que la concentration du réactif, le temps d'extraction, le pH ou la température ne doivent pas entraîner de grands changements dans les résultats. De très nombreuses techniques de dissolution ont été proposées dans le but d'estimer les différentes phases ferrifères dans les sols et les argiles (voir par exemple, DEB, 1950; PARKER, 1953; DE ENDREDY, 1963; Mc KEAGUE et DAY, 1966; GIOVANNI et SEQUI, 1976; CORNELL *et al.*, 1976; BIERMANS et BAERT, 1977; BASCOMB et THANIGASALAM, 1978; HAMBLIN et POSNER, 1979; SONDAG, 1981; BORGGAARD, 1982(a), SIDHU *et al.*, 1982; HERMANN *et al.*, 1983; WAITE et MOREL, 1984; WAITE *et al.*, 1986; MILLER *et al.*, 1986; CORNELL et SCHINDLER, 1987;...).

D'une manière générale les réactifs utilisés peuvent être divisés en deux groupes :

- (1) des acides minéraux forts tels que HCl ou HF;
- (2) des complexants par des ligands organiques ou non, combinés parfois avec un agent réducteur.

## 2.2: Les réactifs chimiques

### 2.2.1: Le citrate-bicarbonate-dithionite

Le réactif citrate-bicarbonate-dithionite est obtenu par mise en solution dans de l'eau des trois composés chimiques sodiques dont les formules sont les suivantes :

$\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  citrate de sodium

$\text{NaHCO}_3$  bicarbonate de sodium

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  dithionite de sodium

En raison de la meilleure solubilité des composés de fer(II) par rapport aux composés de fer(III), en particulier du type "oxyde", la plupart des "oxydes" de fer, parmi les plus insolubles comme l'hématite ou la goethite, peuvent être mis en solution à condition que le potentiel redox de l'extractant soit suffisamment bas.

En utilisant les données thermodynamiques collectées par SADIQ et LINDSAY (1979), il a pu être démontré que le dithionite, puissant réducteur, réduisait tous les "oxydes" de fer(III) en fer(II) à un pH voisin de 9-10. La limite inférieure de pH critique (au voisinage de 6 - 6,5) est alors atteinte lorsque les sulfates de fer et/ou les sulfures précipitent, indiquant ainsi que le pH est optimal au voisinage de 7-8 (BORGGAARD, 1982b).

Cependant la solution doit être tamponnée. Comme le dithionite en solution perd rapidement ses propriétés réductrices, un ligand à fort pouvoir de complexation doit être ajouté à la solution afin d'empêcher la précipitation du fer dissous. Les techniques citrate-bicarbonate-dithionite (noté en abrégé CBD) proposées par MEHRA et JACKSON (1960), HOLMGREN (1967) ou JEANROY *et al.* (1991) répondent à ces exigences.

Suivant la méthode de MEHRA et JACKSON (1960) proposée pour estimer les "oxydes de fer libres" dans les sols et les argiles, les échantillons sont traités pendant 15 minutes à 70°C et à un pH de 7,3 avec une solution citrate-bicarbonate dans laquelle est ajouté du dithionite de sodium. Le traitement est répété jusqu'à ce que le résidu ait une couleur gris clair.

Suivant la méthode de JEANROY *et al.* (1991) le réactif est alors appliqué à température plus basse (20°C, voire 4°C, au lieu de 75°C) et sur des périodes de temps plus longues (plusieurs jours, voire semaines, au lieu d'une demi-heure à une heure). Dans ces nouvelles conditions les vitesses de mise en solution sont analytiquement plus faciles à suivre.

### 2.2.2: Le citrate-bicarbonate

Le réactif citrate-bicarbonate est composé de citrate et de bicarbonate de sodium, sans dithionite (appelé en abrégé CB). Le seul mécanisme de mise en solution est la complexation. Le CB a été utilisé par JEANROY *et al.* (1983) et TROLARD *et al.* (1995b) par différence avec le CBD (CBD-CB), pour estimer de manière absolue les « oxydes » fer. La différence CBD-CB comparée à

la différence CBD-oxalate habituellement utilisée, semble être plus appropriée pour estimer la fraction de métaux associés aux « oxydes » de fer. En effet, au voisinage de la neutralité le dithionite agit comme un puissant réducteur, plus spécifique que l'oxalate d'ammonium sous rayonnements ultra-violet (Tamm U.V.), particulièrement en présence d'oxydes et hydroxydes d'aluminium. Dans les sols hydromorphes, le CB semble être un réactif très sensible aux formes du fer présentes au sein des horizons réducteurs (SOULIER, 1991).

### 2.2.3: Le réactif acide oxalique-oxalate d'ammonium

La formule chimique de ce réactif est:



A l'origine, l'oxalate en solution a été proposé par TAMM (1922) dans le but de purifier les échantillons de sols en éliminant, ce qu'il appelait le "gel complexe inorganique", constitué d'oxydes de fer, d'aluminium et de silice qui recouvrait les minéraux cristallisés .

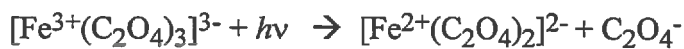
Cette technique a été, ensuite, modifiée par SCHWERTMANN (1959b, 1964) afin d'extraire la fraction "active" d'oxydes de fer des sols. Puis, il fut montré que l'extractibilité du fer par l'oxalate était très sensible au rayonnement lumineux (DEB, 1950; DE ENDREDY, 1963; SCHWERTMANN, 1964). Cette technique demande 2 heures (SCHWERTMANN, 1964) ou 4 heures (Mc KEAGUE et DAY, 1966) d'extraction avec une solution 0,2 M d'oxalate d'ammonium à pH = 3 dans l'obscurité et représente la méthode la plus connue. Elle est utilisée dans l'estimation des fractions d'oxydes de fer amorphes, non cristallisées ou peu ordonnées.

L'oxalate met en solution le fer par complexation et la constante de stabilité du trioxalate de fer(III) ( $b_3 = 20,46$ , SILLEN et MARTELL, 1964) montre que la stabilité de ce complexe est plus grande que celle des "oxydes" de fer à pH = 3.

La sensibilité au rayonnement lumineux de cette méthode indique que la lumière participe aux mécanismes fondamentaux dont il faut tenir compte dans l'explication du processus de dissolution (DE ENDREDY, 1963; BORGGAARD, 1976).

En raison de la formation de complexes et de la charge ionique élevée, les extraits d'oxalate limpides sont facilement obtenus par centrifugation légère ou filtration, facilitant ainsi une bonne reproductibilité. A pH = 3 le système oxalate est bien tamponné et des variations mineures de pH n'ont que très peu d'influence sur l'extractibilité du fer par l'oxalate. Si le pH devient supérieur à 4, l'effet tampon et la quantité de fer extrait diminuent (Mc KEAGUE et DAY, 1966).

Le rapport échantillon/solution utilisé doit tenir compte de toutes les espèces susceptibles de réagir avec l'oxalate, soit par formation de complexes (e.g. Fe et Al), soit par précipitation (e.g. Ca). Après extraction, les solutions doivent être stockées dans l'obscurité ou doivent être rapidement analysées, car la lumière induit la décomposition du complexe ferrioxalate selon le schéma suivant (PARKER, 1954; DE ENDREDY, 1963):



avec la possibilité de :  $2 \text{C}_2\text{O}_4^- \rightarrow 2 \text{CO}_2 + \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$

#### 2.2.4: L'EDTA

L'extraction à long terme avec une solution alcaline d'EDTA est une autre technique proposée pour l'extraction sélective des formes du fer amorphes dans les sols (BORGGAARD, 1976, 1979, 1982a). Comme l'oxalate, l'EDTA forme de puissants complexes avec le fer (constante de stabilité avec  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $K_1=25,1$ , SILLEN et MARTELL, 1964). Les extractions sont réalisées en fonction du temps. Il apparaît que si la quantité de fer augmente durant les trois premiers mois de traitement, elle se stabilise jusqu'à sept mois. De nombreux profils de dissolution similaires sont obtenus pour des concentrations en EDTA comprises entre 0,01 et 0,1 M et à des pH variant de 7,5 à 10,5 (BORGGAARD, 1979, 1981, 1984, 1985). Ainsi, l'extraction par le réactif EDTA constitue une technique aussi bien sélective que robuste. Les expériences de dissolution menées sur des « oxydes » de fer synthétiques et naturels et des silicates montrent que l'EDTA ne dissout que les formes amorphes du fer et laisse intact les formes du fer bien cristallisées et les silicates (BORGGAARD, 1982a). Toutefois, McKEAGUE et SCHUPPLI (1985) montrent que les quantités de fer extrait continuent d'augmenter même après 90 jours de traitement et remettent en cause l'utilisation de l'EDTA comme un réactif spécifique des formes amorphes. BORGGAARD (1981) trouve également

des taux de variations plutôt élevés, supérieurs à 17% pour des valeurs obtenues pour différents sols, mais il attribue cela à la limite diffuse qui existe entre la fraction extractible par l'EDTA et celle non extractible par l'EDTA. Ceci est en accord avec le fait que le fer dans les sols appartient à des composés inclus dans un continuum de phases rapidement extractibles à inextractibles.

Bien que l'EDTA extrait sélectivement une certaine fraction du fer, cette fraction n'est pas encore très bien déterminée. Le fer extractible par l'EDTA inclue le fer soluble, le fer échangeable, aussi bien que le fer dans les complexes organiques (JEANROY et GUILLET, 1981; McBRIDE *et al.*, 1983). Pour la plupart des sols étudiés (BORGGAARD, 1979, 1981, 1984, 1985) la quantité de fer extrait par l'EDTA est considérée bien supérieure à la quantité de fer contenue dans ces phases. La majeure partie du fer extractible par l'EDTA semble être constituée « d'oxydes » de fer « amorphes » avec des produits de solubilité supérieurs à  $10^{-41}$  ( $K_{sp} = [Fe^{3+}][OH^-]^3$ ) (BORGGAARD, 1979, 1984, 1985, 1990).

#### 2.2.5: Le pyrophosphate

Le pyrophosphate de sodium a été utilisé depuis plusieurs années pour estimer le fer dans les sols sous forme de complexes organiques (McKEAGUE, 1967 et BASCOMB, 1968). Cette méthode a été appliquée pour la classification des sols notamment pour distinguer les horizons B spodiques et podzoliques (SOIL CONSERVATION SERVICE, 1972; AVERY, 1973; CANADA SOIL SURVEY COMMITTEE, 1978; DUCHAUFOR, 1982). Le pyrophosphate est normalement appliqué en un traitement de 16 heures à une concentration de 0,1 M à pH 10. Le problème majeur rencontré avec cette technique est la présence de matériau en suspension dans les extraits (BALLANTTYNE *et al.*, 1980; JEANROY et GUILLET, 1981; McKEAGUE et SCHUPPLI, 1982; SCHUPPLI *et al.*, 1983; LOVELAND et DIGBY, 1984). En réalité, les mécanismes de mise en solution sont mal connus. Si le mécanisme de complexation est parfois avancé, la mise en solution du fer semble plutôt être due à des mécanismes de solubilisation ou de peptisation (JEANROY et GUILLET, 1981).

#### 2.2.6: Le tétraborate et le tampon carbonate-bicarbonate

Ces deux réactifs sont moins couramment employés que les précédents.

Le tétraborate est considéré comme le réactif d'extraction des « complexes-mobiles » du fer avec la matière organique. Cette technique d'extraction a été mise au point par BRUCKERT et SOUCHIER (1975). C'est une solution non complexante, tamponnée à pH 9,7. JEANROY (1983)

compare son action à celle du pyrophosphate et constate qu'il extrait le fer des « complexes hydroxyferriques » probablement adsorbés à la surface des substances organiques.

Le tampon carbonate-bicarbonate (JEANROY, 1983) est un réactif alcalin, non complexant, au pouvoir floculant plus fort que celui du tétraborate. Il met en solution le fer des complexes organiques, extractibles uniquement par voie soluble. JEANROY (1983) qualifie cette fraction du fer extraite par le terme « chélates ».

### **3: Les méthodes physiques**

Les techniques sont devenues de plus en plus performantes dans l'analyse des composés du fer. Elles ont permis de repousser les limites de détection des composés cristallisés. Ainsi, des composés qualifiés « d'amorphes » car non identifiables aux rayons X, ce sont en fait avérés être des composés présentant une organisation interne mais à courte distance.

#### **3.1: La diffraction des rayons X**

Parmi toutes les méthodes actuellement disponibles, *la diffraction des rayons X* est la plus employée, probablement car la plus accessible. Elle renseigne sur la nature du minéral par le biais de ces caractéristiques cristallographiques, mais aussi sur la taille des cristallites.

Elle peut aussi apporter des informations quantitatives (KÄMPF et SCHWERTMANN, 1982) et permet, lorsque les « oxydes » sont bien cristallisés et relativement abondants (> 5-10% du mélange minéral) d'estimer à partir d'un diagramme de rayons X, les taux de substitution du fer par l'aluminium (SCHULZE, 1984). Lorsque le minéral étudié est en quantité trop faible dans l'échantillon, seule une analyse qualitative peut être proposée. Une amélioration significative du signal peut être obtenue par application de la diffraction différentielle des rayons X (DRXD) SCHULZE (1981).

### 3.2: La diffraction différentielle des rayons X (DXRD)

Un spectre de DXRD est obtenu par soustraction pas à pas du spectre de diffraction des rayons X d'un échantillon donné, d'un spectre obtenu sur la même échantillon modifié par traitement chimique (SCHULZE, 1984). Le spectre DXRD permet de mettre en évidence les phases ayant été dissoutes par le réactif.

Ainsi par exemple, après un traitement au CBD, cette méthode permet l'identification de minéraux comme la goethite et l'hématite même présents en très faible quantité. Elle permet aussi de mettre en évidence après un traitement à l'oxalate, la présence de ferrihydrite dans des échantillons naturels avec une limite de détection de 15-20% (SCHWERTMANN *et al.*, 1982). Cependant, WELLS *et al.* (1992) émettent des réserves quant à l'utilisation de cette méthode; d'une part, en raison de la spécificité très controversée de l'oxalate vis à vis des formes « amorphes » du fer et, d'autre part, car un décalage aussi faible que  $\pm 0,01^\circ$  en  $2\theta$  entre les deux spectres peut induire des erreurs importantes d'interprétation des raies résiduelles.

Pour obtenir des spectres de DRXD de bonne qualité il faut que les spectres initiaux soient obtenus avec un pas de temps plus fin et un temps de comptage bien plus élevé que ceux utilisés en analyse de routine.

### 3.3: Les autres méthodes

Il existe d'autres méthodes pour identifier les composés du fer comme l'analyse thermique différentielle (ATD) ou la spectrométrie infra-rouge. Comme les autres méthodes physiques citées ci-dessus, les résultats d'analyse par ATD ou par spectrométrie infra-rouge des « oxydes » de fer du sol restent bien souvent décevants. Pour l'étude des « oxydes » de fer naturels, ces méthodes ne se suffisent pas à elles même pour les identifier et a fortiori les quantifier.

La spectrométrie Mössbauer est une méthode très intéressante dans l'étude des formes du fer. Elle a la qualité d'être une technique non destructrice et d'être performante même pour des composés du fer présents en très faible concentration. Mais son emploi reste limité. L'inconvénient est qu'elle est très coûteuse, qu'elle nécessite un temps d'analyse long et que peu de laboratoires en sont encore équipés.



Une autre technique appliquée depuis peu à l'étude des composés du fer est disponible. Il s'agit de la spectroscopie d'adsorption des rayons X (XANES, EXAFS). Elle permet notamment l'analyse des gels ou des colloïdes dans les suspensions aqueuses. CHARLET et MANCEAU (1993) proposent une revue de cette technique appliquée aux particules « d'oxydes » de fer et aux « gels ».

La mesure des surfaces spécifiques des particules par la méthode B.E.T. (BRUNAUER *et al.*, 1938) est également une analyse courante. Cette surface spécifique représente la surface développée par le solide par gramme de matière. Cette analyse est utile dans les études faisant appel aux propriétés de dissolution des « oxydes » (CORNELL *et al.*, 1974; SCHWERTMANN, 1984; SINGH et GILKES, 1992; TROLARD *et al.*, 1989; 1995b).

## 4: Les techniques d'observation

### 4.1: La microscopie électronique

➤ *La microscopie électronique à transmission* (MET) est une technique couramment utilisée pour étudier la morphologie des phases minérales et l'un des moyens les plus directs pour mesurer la taille d'un cristal. A des grossissements très élevés, il est même possible d'avoir de bonnes informations concernant l'organisation interne des cristaux. dans les cas des « oxydes » de synthèse, les cristaux sont bien identifiables et l'on peut alors étudier l'action de certains facteurs sur la taille des cristaux. Ainsi, SCHULZE et SCHWERTMANN (1984) ont montré que la substitution du fer par l'aluminium entraîne un affinement et une diminution de la longueur des aiguilles de goethite. Ceci est souvent plus difficile à réaliser sur des échantillons de sol car les cristaux d'oxydes de fer y sont souvent microagrégés.

➤ Bien que ne renseignant pas sur la structure interne des cristaux, la *microscopie électronique à balayage* (MEB) n'en reste pas moins une méthode très utilisée pour l'étude de la morphologie des cristaux. Par exemple, ESCHENBRENNER (1987) a utilisé cette technique pour caractériser les différents faciès de goethite et d'hématite présents dans des sols ferrallitiques de Côtes d'Ivoire.

➤ Les deux techniques précédentes sont généralement facilement accessibles. De plus, elles sont souvent associées à la microsonde électronique. Celle-ci permet d'obtenir ponctuellement des informations sur la composition chimique des phases minérales.

#### 4.2: La microscopie optique

La *microscopie optique* est une méthode d'observation très classique. Compte tenu de ces limites de grossissements, elle ne permet pas toujours d'identifier les « oxydes » de fer présents dans les sols. Elle est plus utile pour étudier la distribution du fer en relation avec la structure d'un sol. Pour affiner cette distribution spatiale, certains auteurs proposent de mettre en jeu la réactivité des composés du fer et traitent les lames minces de sols non couvertes avec des réactifs chimiques (BULLOCK *et al.*, 1975). PAGLIAÏ et SEQUI (1982) montrent le comportement différentiel de concrétions et de nodules vis à vis des réactifs chimiques CBD et oxalate. En y associant le dosage du fer extrait, ils comparent la quantité de fer et sa distribution dans l'échantillon. AROCENA *et al.* (1990) suivent cette même démarche et concluent à l'origine polygénétique des nodules étudiés, mais aussi que la sidérite et la vivianite sont plus réactives à l'oxalate qu'au CBD.

Ajoutons à la microscopie optique, l'utilisation de la polarisation, de la lumière réfléchie et de l'immersion. Cette dernière permet d'employer des grossissements beaucoup plus importants.

### III: CADRE GENERAL DE L'ETUDE

Des travaux antérieurs ont été réalisés sur une séquence de sols bruns et de sols hydromorphes sur granite, dans le Massif Armoricaïn à Quintin, consistant en l'étude de la distribution des horizons et de leur comportement physique et hydrique (WIDIATMAKA, 1994; CURMI *et al.*, 1994), ainsi qu'en l'étude géochimique de la dynamique du fer en solution et de son contrôle par les équilibres minéraux - solution (MAITRE, 1991; BOURRIE *et al.*, 1994; BOURRIE et MAITRE, 1994). Nous avons choisi de mener cette étude sur des horizons appartenant à cette même séquence.

## 1: Contexte pédologique et hydrique

L'analyse de la couverture pédologique a été réalisée par WIDIATMAKA (1994). Les sols se distribuent en deux systèmes, un système sols bien drainés/sols hydromorphes et dégradés où l'hydromorphie est d'origine lithomorphe, et un deuxième système colluvio-alluvial de bas-fond où l'hydromorphie est topomorphe. Nous nous situons pour notre étude dans les horizons hydromorphes et dégradés du premier système. Cette couverture pédologique est constituée d'horizons limoneux d'origine éolienne surmontant une arène granitique. A l'amont, les sols sont bien drainés, puis progressivement des traces d'hydromorphie apparaissent, affectant les horizons toujours de la base vers le sommet. Ceci se répète une seconde fois sur le versant. La description détaillée des horizons est abordée dans le chapitre II.

Parallèlement à cela, WIDIATMAKA (1994) a étudié les caractéristiques physico-hydriques des différents horizons. A partir des courbes d'indice d'eau, d'indice d'air et d'indice de vides (figure I.3), le taux de saturation a été estimé pour plusieurs horizons. Leur étude révèle que ces taux demeurent élevés sur une large gamme de pF pour les horizons hydromorphes et dégradés. Ceci traduit des durées d'engorgement importantes sur le terrain pour ces horizons hydromorphes, qui sont plus élevées que pour les horizons bien drainés.

Ces remarques confirment le caractère actuel de la la fonctionnalité de l'hydromorphie.

Figure I.3: Courbes de l'indice des vides ( $e$ ), de l'indice d'eau ( $v$ ) et de l'indice d'air ( $a$ ) en fonction du pF pour un horizon des sols bien drainés (BT) et trois horizons des sols hydromorphes et dégradés (Ea, Btgd et IISg) (extrait de WIDIATMAKA, 1994)

## 2: La dynamique du fer en solution

Sur cette même séquence, un suivi de la dynamique du fer en solution a été effectué par MAITRE (1991). Les préleveurs sont placés dans différents horizons des deux systèmes de sols cités ci-dessus et permettent l'extraction des eaux du sol sans contamination par l'oxygène de l'air, ni photoréduction des espèces du Fe(III).

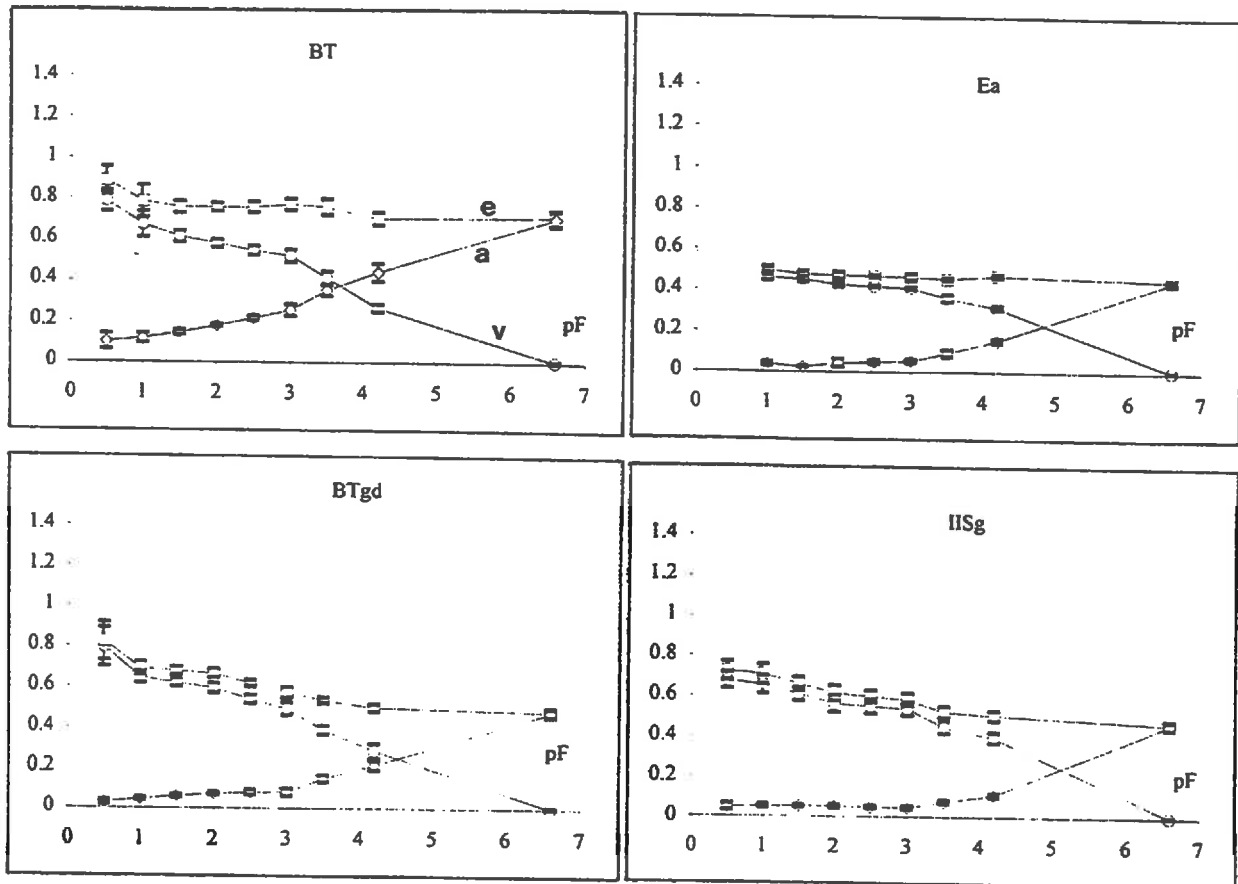


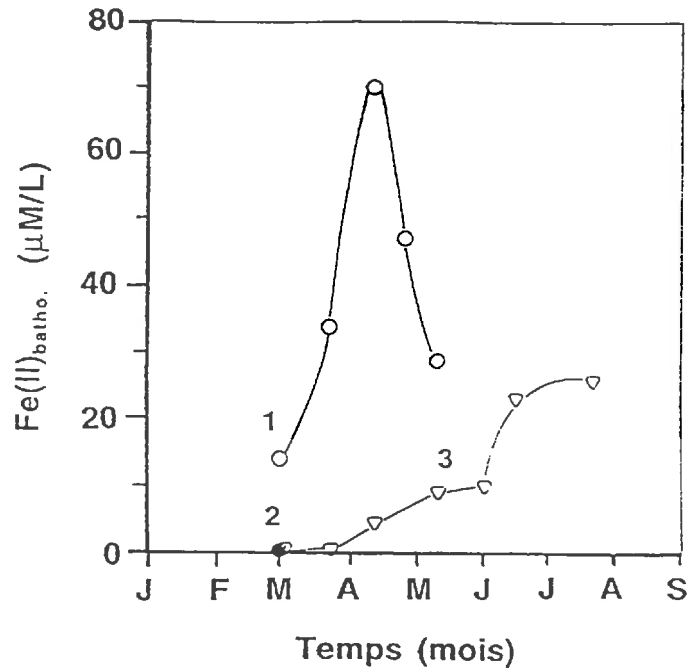
Figure I.3: Courbes de l'indice des vides (e), de l'indice d'eau (v) et de l'indice d'air (a) en fonction du pF pour un horizon des sols bien drainés (BT) et trois horizons des sols hydromorphes et dégradés (Ea, Btgd et IISg) (extrait de WIDIATMAKA, 1994)

Dans cet environnement hydromorphe, le fer présente une dynamique saisonnière, variable et influencée par le type de système. Deux comportements du fer sont ainsi individualisés (figure I.4) (BOURRIE *et al.*, 1994).

☞ Dans le bas-fond (b), le fonctionnement est classique. En hiver, les conditions sont réductrices par engorgement. Le fer est libéré sous forme de Fe(II) et mobilisé. En été, l'aération du système, engendrée par un abaissement du niveau de la nappe, provoque une oxydation du milieu. Le Fe(II) est réoxydé et cesse alors d'être en solution.

☞ Pour les sols hydromorphes de pente (a), deux comportements s'opposent. Dans les horizons de surface (courbe 1), le fonctionnement est comparable au précédent, à savoir une réduction du fer en hiver et une réoxydation en été provoquée par un assèchement du système. Le Fe(II) étant libéré lorsque l'horizon est soumis à un flux d'eau latéral permanent, il peut être

## « système de pente »



## système « colluvio-alluvial »

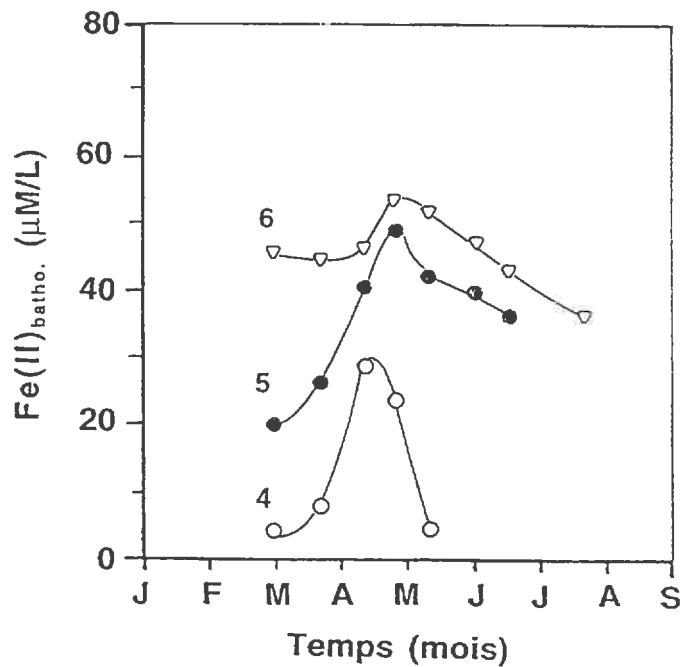


Figure I.4: Dynamique saisonnière du fer dans les solutions du sol où ① Ea, ② BTgd, ③ IICGo, ④ H, ⑤ Sjg, ⑥ CG (extrait de BOURRIE *et al*, 1994)

totalément évacué de l'horizon. En revanche, dans les horizons plus profonds (courbe 3), le fer montre une dynamique différente. Ceci se traduit par une immobilisation du fer durant la période hivernale. Ces conditions oxydantes sont liées à un renouvellement en oxygène de la nappe par les eaux issues de l'amont. Par contre, au début de l'été, lorsque le recharge cesse, le milieu se confine

tout en restant saturé et les conditions deviennent réductrices. Le Fe(II) est ainsi libéré dans un environnement où le flux latéral est limité. Il est mobilisé sur de courtes distances et peut reprécipiter au sein même de l'horizon lorsque les conditions redeviennent oxydantes.

La figure (a) montre l'existence d'une discontinuité hydrodynamique entre les horizons de surface et les horizons profonds. En effet, les préleveurs qui nécessitent la présence d'eau libre dans le système, fonctionnent dans l'horizon de surface (1), dans l'horizon profond (3) mais pas dans l'horizon intermédiaire (2). Ces horizons ne communiquent pas, il n'y aura donc pas entre eux de circulation rapide de l'eau.

### 3: Nos objectifs

A partir de toutes ces considérations sur la dynamique saisonnière du fer dans les eaux du sol et sur le contrôle en solution du Fe(III) par l'oxyde ferroso-ferrique, nous nous proposons dans le cadre de cette thèse d'étudier les formes solides du fer au sein de cette même séquence: leur identification, leur répartition. Nous essaierons de voir si la dynamique différentielle du fer en solution observée entre les horizons (1) et (3) a des répercussions sur les formes solides présentes, en considérant également les sites à caractère réducteur.

Pour cela, nous proposons une approche mutidisciplinaire faisant appel à la fois à des méthodes chimiques, physiques mais aussi des techniques d'observation, chacune ayant du être adaptée au fait que l'on se situe dans un milieu hydromorphe, c'est à dire:

- ☞ en préservant les conditions d'oxydo-réduction initiales;
- ☞ en tenant compte des variations rapides dans l'espace;
- ☞ en tenant compte des caractéristiques cristallographiques et chimiques des espèces ferri-fères susceptibles d'être observées dans cet environnement.

## DEUXIEME PARTIE

### MATERIEL ET METHODES

Dans cette deuxième partie, nous aborderons successivement:

- les protocoles suivis pour synthétiser les «oxydes» de fer au laboratoire, ainsi que la présentation des différentes expressions du fer identifiées sur le terrain en ayant soin de les replacer dans leur contexte naturel;
- la démarche et l'ensemble des techniques chimiques et physiques qui nous ont permis d'appréhender les formes du fer présentes dans les différents échantillons aussi bien synthétiques que naturels.

## **Chapitre II: Matériel**

Deux types d'échantillons ont été choisis, des échantillons de synthèse et des échantillons naturels. Les premiers sont des «oxydes» de fer synthétisés au laboratoire puis utilisés dans le but de calibrer les réactifs d'extraction sélective. Les seconds constituent la substance même de notre étude.

Dans les deux cas, nous nous intéressons uniquement à l'élément fer. Les autres éléments associés parfois aux composés du fer, comme par exemple l'aluminium ne seront pas considérés. La raison principale à cela est que dans un environnement hydromorphe, les substitutions isomorphes sont rares ou faibles (FITZPATRICK et SCHWERTMANN, 1982). Ainsi, les différents «oxydes» de synthèse seront préparés sans substitution. De même, pour l'ensemble des échantillons, seul le fer sera analysé.

### **I. LES ECHANTILLONS DE SYNTHÈSE**

Nombre de méthodes sont proposées dans la littérature pour synthétiser au laboratoire des «oxydes» de fer (SCHWERTMANN et CORNELL, 1991). Elles présentent l'avantage d'obtenir facilement et rapidement des "oxydes" de composition connue et qui seront utilisés en tant que modèles.

Pour notre étude, nous avons choisi de travailler sur les quatre «oxydes» les plus fréquemment rencontrés dans les sols. Il s'agit de la goethite, de l'hématite, de la lépidocrocite et de la ferrihydrite.



Pour choisir nos protocoles, nos critères n'étaient pas d'avoir des conditions de synthèse proches de celles du milieu naturel, mais plutôt des procédés simples ayant déjà fait leurs preuves. C'est pourquoi nous nous sommes basés essentiellement sur les travaux de JEANROY (1983).

Pour la préparation de toutes nos solutions, nous utilisons de l'Eau Ultra Pure (EUP) dont la résistivité est de 18 Mégohms.cm. Elle est obtenue à l'aide du système MILLI-Q (Millipore Corporation).

Pour les synthèses, les produits obtenus doivent être lavés afin d'être débarrassés des sels en excès. Cette étape ne peut être réalisée directement avec de l'eau ultra pure. En effet, son pouvoir dispersant élevé associé à la finesse des particules synthétisées empêcherait ensuite toute centrifugation à vitesse classique. Pour cette raison, nous avons recours à des poches à dialyse dans lesquelles sont versés les mélanges. L'élimination des sels avec l'eau ultra pure s'effectue alors à travers une membrane. Avant toute utilisation chaque poche est rincée dans de l'EUP portée à ébullition pendant une quinzaine de minutes. Les auteurs proposent aussi parfois un lavage à l'éthanol (JEANROY, 1983).

## 1: La goethite

La goethite s'obtient par hydrolyse lente d'une solution de sels ferriques. Les cristaux se forment par un processus de nucléation. La vitesse de la réaction joue un rôle important. En effet, si l'hydrolyse a lieu trop rapidement, c'est la ferrihydrite dont le produit de solubilité est plus élevé qui se forme. Le protocole que nous avons suivi a été proposé par ATKINSON *et al.* (1968).

Dans un flacon en Téflon, on ajoute 20,2g de nitrate de fer,  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , (0,05 M) à 100 ml d'Eau Ultra Pure. Le mélange est agité énergiquement jusqu'à parfaite dissolution. On laisse un temps de repos de 12 minutes. Ensuite, on ajoute 100 ml de soude, NaOH 2,5 N qui a été préalablement chauffée à 45°C. On obtient alors un précipité de fer. Le flacon est agité quelques instants et il est placé à l'étuve à  $62 \pm 3^\circ\text{C}$  et ce pendant 4 jours. La préparation doit être régulièrement agitée, au minimum toutes les 12 heures. Les étapes de lavage et de récupération ont été exposées au début du chapitre.

## 2: L'hématite

L'hématite peut être synthétisée en chauffant rapidement une simple solution de nitrate ferrique. Le protocole que propose JEANROY (1983) est une simplification de celui préconisé par ATKINSON *et al* (1968). On maintient en ébullition pendant une nuit, sous pression (pot en Téflon fermé hermétiquement) et à l'étuve (130°C), une solution 0,3 M de nitrate ferrique  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ . Ce mode opératoire a été appliqué au laboratoire mais les résultats obtenus n'étaient pas satisfaisants. Un contrôle par diffraction X effectué sur l'hématite montrait son faible degré de cristallinité.

Nous avons donc procédé différemment en déshydratant simplement à température élevée la goethite précédemment synthétisée (SCHWERTMANN et CORNELL, 1991).

Nous partons alors directement de la poudre obtenue après le broyage dans un mortier en agate. Cette goethite est alors passée au four à 580°C pendant 15 mn. La préparation passe de la couleur jaune à la couleur rouge.

## 3: La lépidocrocite

Pour ce minéral, deux voies de formation sont proposées dans la littérature. L'une met en jeu l'oxydation rapide d'un précipité mixte hydroxylé de  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$ , suivie d'une déshydratation partielle (VAN BREEMEN, 1988). La seconde, la plus répandue, consiste à oxyder une solution de fer ferreux. Des concentrations en FeII initiales et du pH du système dépendront le degré de cristallinité de la lépidocrocite (SCHWERTMANN et THALMANN, 1976; SCHWERTMANN et TAYLOR, 1979) et la pureté du produit (SCHWERTMANN et CORNELL, 1991).

Nous avons choisi d'appliquer le protocole proposé par JEANROY (1983) qui s'inspire des travaux de SCHWERTMANN et TAYLOR (1972). Ce protocole propose une oxydation lente à pH neutre d'une solution de sel ferreux.

Dans une fiole, on introduit une solution de chlorure de fer  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  à 6g/l. Celle-ci est amenée à pH=7 en ajoutant quelques gouttes d'ammoniaque. Puis, on fait barboter pendant deux jours de l'air dans cette préparation. Le précipité orange que l'on obtient alors est rincé, centrifugé, séché et broyé.

## 4: La ferrihydrite

Même si les protocoles pour synthétiser la ferrihydrite varient dans le détail, en laboratoire la précipitation de ce minéral est obtenue essentiellement à partir d'une solution de sel ferrique amenée à pH basique (ZHAO *et al*, 1994). Le protocole que nous avons utilisé a été proposé par SADIQ et LINDSAY (1989).

Sans cesser d'agiter, ajouter 500 ml de nitrate ferrique,  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (0,8 M) à 1500 ml de potasse KOH (3M). Le précipité ainsi obtenu est ensuite rincé par dialyse, séché et broyé.

## II: LE MILIEU NATUREL - CHOIX DES ECHANTILLONS

Après une brève description du site, nous présenterons les différents types de sols du versant étudié et l'organisation de leurs horizons. Nous établirons finalement un inventaire des traits pédologiques identifiés, en ayant soin de préciser à chaque fois la localisation des échantillons.

### 1: Cadre général régional

Notre site d'étude (figure II.1) appartient au bassin versant de la Noë-sèche, d'une superficie de 600 ha. Ce dernier se situe à 2 km au Nord de Quintin et à 20 km au Sud-Ouest de St-Brieuc (Côtes d'Armor, Bretagne). Il a fait l'objet d'études pédologiques et de suivis agronomiques, hydrologiques et géochimiques pendant plusieurs années ( BUSON, 1982; CLERC, 1981; TANGUY, 1987; THIBAUD et WIDIATMAKA, 1990; MAITRE, 1991; BRUNEAU, 1992; WIDIATMAKA, 1994).

Le climat est de type océanique breton. Il se caractérise par des précipitations de faible intensité bien réparties sur toute l'année. La pluviosité annuelle moyenne est relativement importante, entre 700 et 900 mm. La température moyenne annuelle est de 11°C avec un minimum en Février de 5°C et un maximum en Août de 18°C. L'ETP est de l'ordre de 618 mm/an avec un maximum en Juillet et un minimum en Décembre-Janvier.

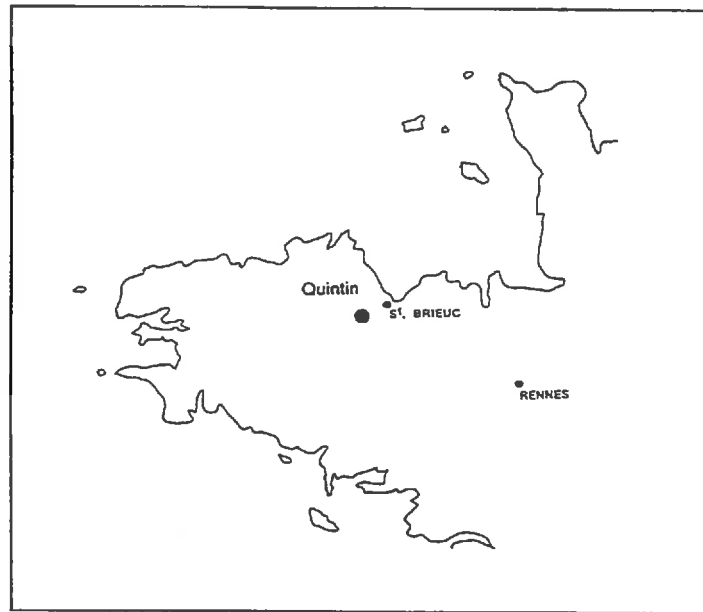


Figure II.1: Localisation du site d'étude

D'un point de vue géologique, le bassin versant repose sur un ensemble plutonique appelé massif de Quintin. Il s'agit d'un granite d'origine hercynienne de 290 MA (PEUCAT *et al.*, 1979) se présentant sous la forme d'un batholite de 40 km de long. Ce dernier est constitué d'un ensemble de plutons de composition variable. Le versant sur lequel repose notre étude se situe plus précisément sur un granite porphyroïde à biotites, de couleur gris ou gris bleuté. Il affleure sous forme de boules et son arène peut atteindre 10 à 20 m de puissance. Il renferme comme minéraux principaux de gros porphyroblastes d'orthose et d'oligoclase,  $An_{20-25}$ , du quartz et de la biotite; et comme minéraux accessoires de l'apatite, du zircon et de l'ilménite.

La morphologie du bassin versant se caractérise par un ensemble de collines reliées entre elles par des pentes convexo-concaves. Ces dernières sont généralement progressives mais elles peuvent présenter une rupture.

L'ensemble du bassin versant est à vocation agricole. Les plateaux et versants sont cultivés tandis que les bas-fonds sont laissés en prairies permanentes, compte tenu de l'engorgement quasi-permanent de ces sols.

## 2: Les sols présents sur le versant

L'unité de modelé sur laquelle se situe notre étude, est constituée à l'amont par un plateau suivi d'un versant convexe de pente faible et régulière. Vers l'aval, la pente s'accroît brusquement et se prolonge par une zone concave qui se raccorde au bas-fond plat.

Les sols se développent dans une couverture limoneuse surmontant une arène granitique dont la nature varie.

Cet ensemble a fait l'objet d'une analyse morphologique détaillée (WIDIATMAKA, 1994, CURMI *et al*, 1994). L'étude d'une toposéquence de 240 m, localisée sur l'axe de plus grande pente, a montré que les sols s'organisent en deux types de systèmes pédologiques (figure II.2):

- ☞ un système associant des sols sains bien drainés et des sols hydromorphes et dégradés;
- ☞ un système hydromorphe colluvio-alluvial.

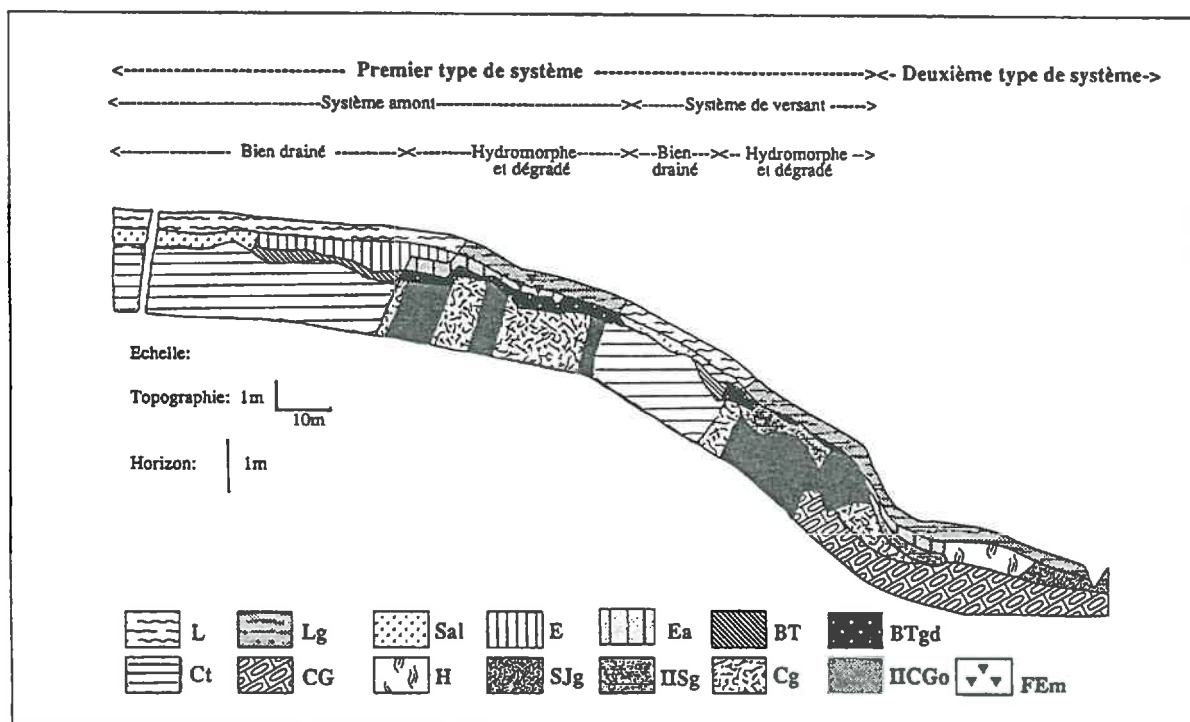


Figure II.2: Les horizons pédologiques de la toposéquence de Quintin (Côtes d'Armor) carte dessinée par WIDIATMAKA (1994)

### **2.1: Le système sols bien drainés/ sols hydromorphes et dégradés**

Ce système est présent à l'amont de la séquence et se répète une fois dans le versant. Il résulte du développement d'un ensemble de processus: lessivage, hydromorphie, dégradation et érosion.

Les sols bien drainés sont constitués selon la terminologie du Référentiel Pédologique (AFES, 1992) d'ALOCRISOLS (sols bruns acides, CPCS, 1967 / Dystrochrepts, Soil Taxonomy, 1975) et de LUVISOLS (sols bruns lessivés / Hapludalfs), lesquels se développent lorsque la couverture limoneuse s'épaissit, permettant ainsi la formation d'un horizon BT. Progressivement vers l'aval, des phénomènes d'hydromorphie apparaissent, affectant toujours en premier les horizons les plus profonds et se développent de la base vers le sommet. Les sols sont des LUVISOLS-REDOXISOLS DEGRADEDES (sols lessivés, rédoxiques et dégradés / Glossaqualfs). Cette hydromorphie est liée à la présence d'une arène sablo-argileuse dont le pendage est discordant par rapport à la topographie. Ceci provoque un engorgement des horizons sus-jacents au sein desquels apparaissent alors des caractères de redistribution du fer et de dégradation. Dans le versant, les horizons présentent une nouvelle fois cette même organisation. Cependant un mécanisme d'érosion des couches limoneuses se superpose aux processus précédents et provoque donc un amincissement des horizons superficiels.

### **2.2: le système colluvio-alluvial**

Il se localise dans le bas de pente. Les sols sont affectés par une hydromorphie plus ou moins intense qui va se traduire par la formation d'horizons à caractère rédoxique ou réductique. Les produits de colluvionnement surmontent une arène sableuse. Localement, un horizon tourbeux est signalé à 30 cm de profondeur.

### **3: Les sites de prélèvement - choix des échantillons**

Le contexte pédologique du versant étant ainsi bien connu, nous avons pu distinguer plusieurs expressions du fer, localisées dans des horizons aux conditions oxydo-réductrices différentes. L'ensemble de ces traits pédologiques a été prélevé sur trois sites, deux fosses spécialement ouvertes pour notre étude et un fossé de drainage préexistant. Leur localisation est précisée sur la figure II.3.

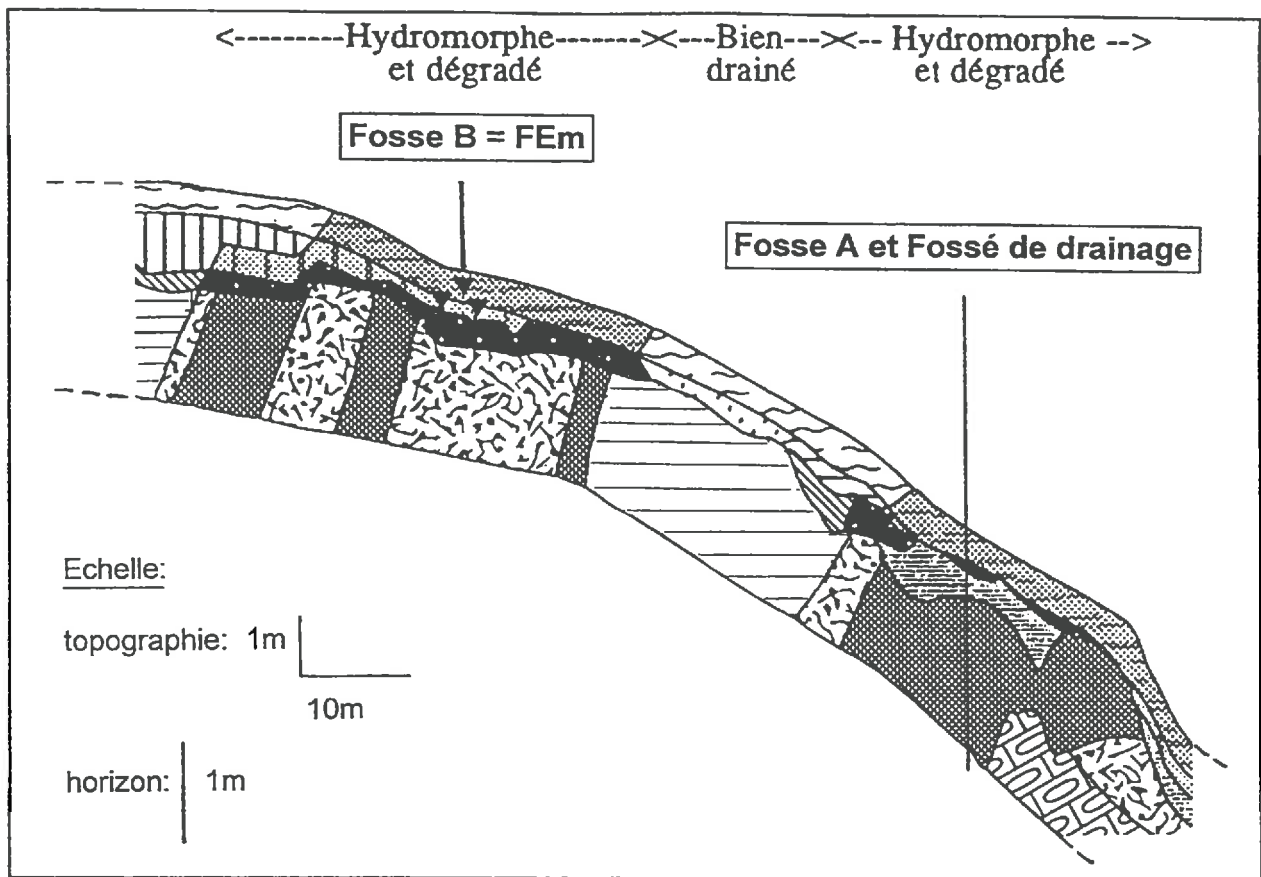

















Figure II.3: Détail des zones hydromorphes - position des sites de prélèvement

légende des figures II.2 et II.3

|   |   |   |   |
|---|---|---|---|
|  | L: horizon labouré bien drainé              |  | Ct: arène sableuse bien drainée                     |
|  | Lg: horizon labouré hydromorphe             |  | CG: arène sableuse réductique                       |
|  | Sal: horizon structural aluminique          |  | H: horizon histique                                 |
|  | E: horizon éluvial                          |  | Sjg: horizon structural rédoxique colluvio-alluvial |
|  | Ea: horizon éluvial albique                 |  | IISg: horizon structural rédoxique                  |
|  | BT: horizon illuvial                        |  | Cg: arène sableuse rédoxique                        |
|  | BTgd: horizon illuvial rédoxique et dégradé |  | IICGo: arène sablo-argileuse réductique             |
|  | FEm: induration ferrugineuse                |   |   |

Il faut souligner à ce sujet que si le fossé de drainage est approximativement situé sur la séquence dessinée, la fosse A s'en écarte latéralement mais sa position sur le versant reste la même. Voilà pourquoi sur la coupe, nous avons représenté ces deux sites en un même point.

On décrira dans un premier temps, le profil (fosse A) regroupant l'ensemble des horizons dans lesquels sont individualisés ces différents traits, puis le détail du fossé de drainage et enfin la fosse dans laquelle l'horizon FEm a été observé.

La dénomination des horizons est celle du référentiel pédologique français (AFES, 1992). Les descriptions macromorphologiques des horizons et des différentes expressions auxquelles elles appartiennent sont présentées simultanément.

### **3.1: Description du profil principal - Fosse A**

Il est nécessaire de préciser que ce site, par rapport aux deux autres, tient lieu de référence. La quasi-totalité des expressions du fer retenues pour notre étude figurent en effet dans ce profil (figure II.4 située à la fin du document et à déplier, et planche II.1 - photo 1). Soulignons cependant que tous les échantillons n'ont pas été prélevés à ce niveau même si les descriptions sont réalisées ici. Il nous a paru plus approprié de les replacer dans un contexte plus global, représentant l'ensemble du système pédologique rencontré à Quintin.

Les couleurs et les références des couleurs des sols sont définies à l'état humide à partir de la chart Munsell.

#### **3.1.1: L'arène sablo-argileuse réductique, IICGo**

##### *a: Description de l'horizon*

L'arène réductique IICGo a dans son ensemble une texture nettement sablo-argileuse et une structure massive. On note la présence de nombreux graviers altérés ou non. Il s'agit essentiellement de feldspaths partiellement altérés, de micas et de quartz anguleux de taille centimétrique. La porosité est représentée essentiellement par des conduits racinaires dont le diamètre varie de 1 à



10mm. En fonction de la couleur de la matrice, nous distinguons trois parties que nous allons décrire ci-dessous.

☞ De 170 à 190 cm, l'arène se caractérise par une matrice de couleur gris verdâtre (5 GY 5/1) qui occupe 85% de l'horizon et des taches de couleur gris verdâtre clair (5 GY 7/1) qui ne représentent que 15% de l'horizon. Il n'existe aucune traces d'oxydation du fer. Après avoir séché à l'air et réhumecté l'échantillon, les couleurs et leur répartition varient. On a juxtaposition de deux types de taches de couleur différentes qui se répartissent à peu près 50/50. Nous observons alors des taches gris verdâtre sombre (5 GY 4/1) et des taches de couleur jaune (10 YR 8/8). Les limites entre les deux types de taches sont diffuses mais le contraste est net.

☞ De 155 à 170 cm, l'arène présente une matrice de couleur gris verdâtre mais avec une nuance plus bleutée que dans le volume sous-jacent (5 BG 5/1). Elle représente 60% de l'horizon. Il existe également des taches gris clair (5 Y 7/1) qui n'occupent pas plus de 15% de l'horizon. Par rapport au précédent, ce domaine se distingue par la présence de traces d'oxydation (25%) du fer notamment des gaines rouille localisées autour de conduits racinaires de couleur jaune rougeâtre (7,5 YR 5/8) et des revêtements fins en relation avec la porosité et localisée autour des graviers aussi de couleur jaune rougeâtre (7,5 YR 5/8). Après séchage à l'air et réhumectation, la matrice devient de couleur gris olive (5 Y 4/2) avec des taches de couleur jaune (2,5 Y 7/8) dans un rapport de 65/35 pour les 60% que représente la matrice initiale.

☞ de 105 à 155 cm, la matrice de l'arène est gris clair (10YR 7/2). Elle renferme elle aussi des gaines rouille autour des racines. Ces dernières sont mortes et de 2 à 10 mm de diamètre. Dans sa partie supérieure, elle devient plus micacée mais surtout, on note la présence de poches plus argileuses de couleur rouge jaunâtre (5YR 5/8).

### *b: Expressions morphologiques du fer*

#### b.1: Matrice homogène bleuâtre de l'arène réductique (AR)

Il s'agit ici, de la matrice gris verdâtre un peu bleutée (5 BG 5/1), homogène indépendamment de taches d'oxydation ou de gaines rouille. Cette coloration bien nette n'est présente que sur une

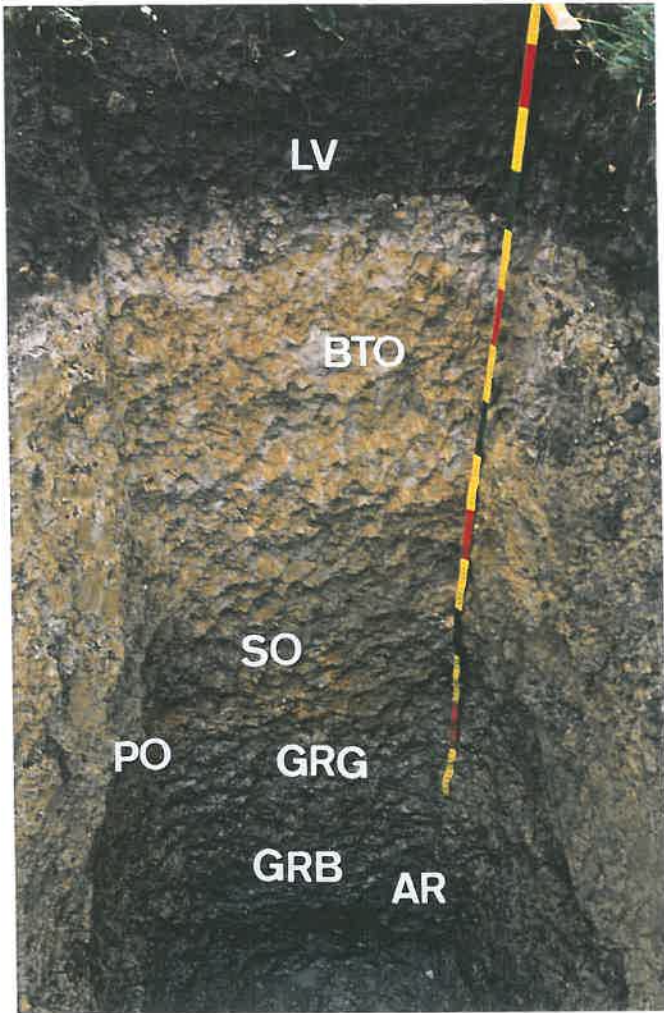


photo 1: Profil de la fosse A

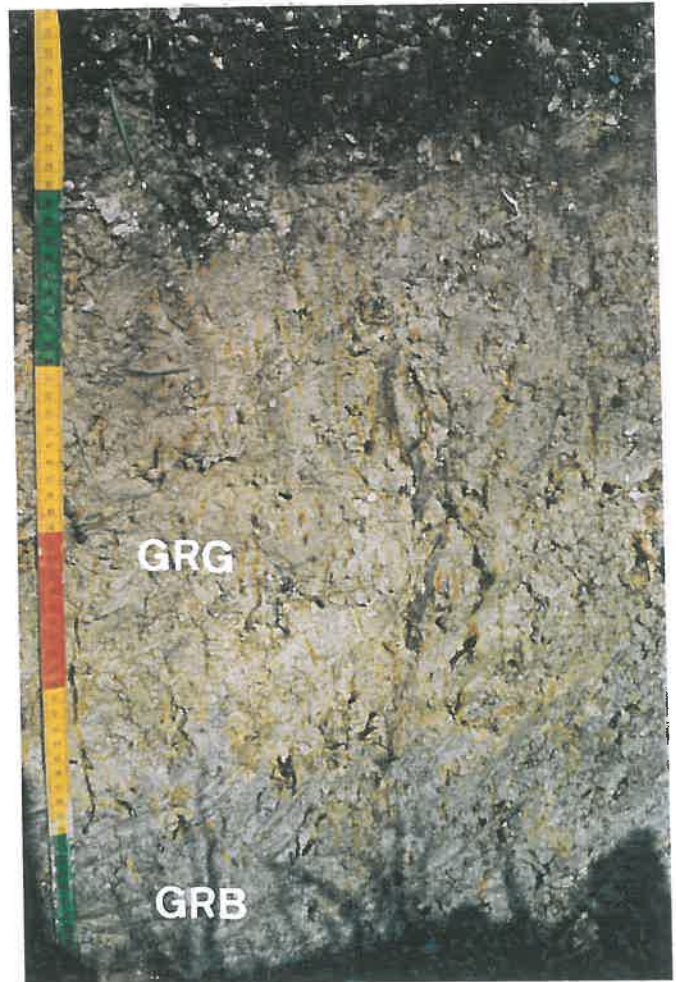


photo 2: Gaines rouille **GRB** et **GRG** localisées dans l'arène réductrice, IICGo (fossé de drainage)

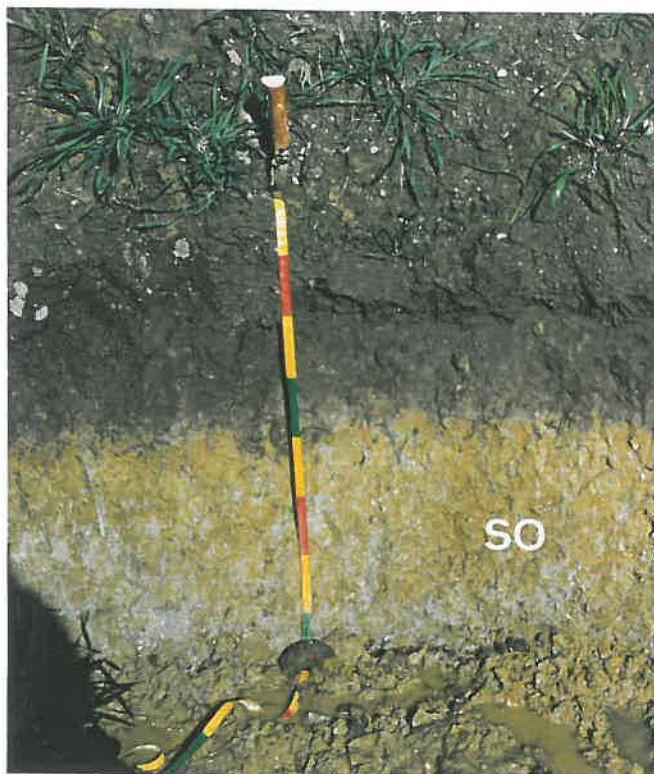


photo 3: Fer diffus (**SO**) dans l'horizon structural rédoxique, IISg (fossé de drainage)

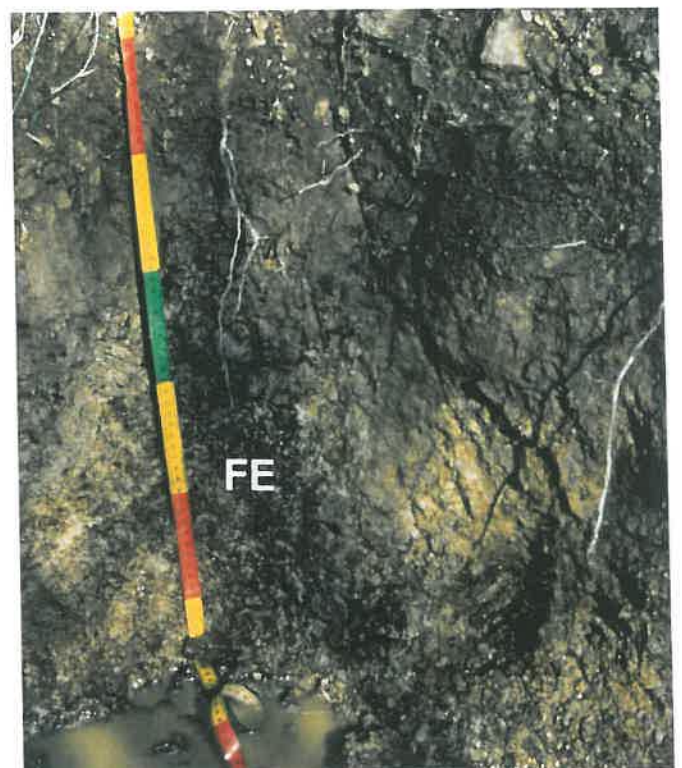


photo 4: Horizon petroferrique FEm (**FE**) (fosse B)

vingtaine de centimètres entre 155 et 170 cm de profondeur sur notre profil. Cette matrice évolue après séchage à l'air (voir §.3.1.1.a)

#### b.2: Les gaines rouille autour des conduits racinaires

Il s'agit de revêtements qui se localisent autour des conduits racinaires. Nous distinguerons ici les traits associés à la matrice bleuâtre et ceux associés à la matrice blanchâtre.

☞ dans la matrice bleuâtre (**GRB**), les gaines rouille (7YR 5/8) sont en contact direct avec les racines. Ces revêtements ont généralement une épaisseur de 1mm. La limite avec le matériau adjacent est nette à localement diffuse, mais le contraste est net. Les racines auxquelles ils sont associés sont mortes, verticales et leur diamètre varie de 1 à 4 mm. La présence de ces gaines n'est observée que dans les vingt premiers centimètres malgré la persistance des racines en profondeur.

☞ dans la matrice blanchâtre (**GRG**), les revêtements (5YR 5/8) sont plus épais que précédemment, 2 à 3 mm et leur limite est plus diffuse. Le contraste est net. Les racines sont là aussi mortes, verticales mais plus abondantes et de plus gros diamètre, essentiellement 3 à 4 mm, que dans la partie bleuâtre.

#### b.3: Le fer diffus dans les poches ocrés de l'arène (PO)

Ce trait correspond au fer présent dans les zones très argileuses localisées au sommet de l'arène sablo-argileuse, qui se présentent sous forme de poches plus ou moins régulières de couleur rouge jaunâtre (5YR 5/8). Ces poches sont imprégnées à 90% par le fer. En bordure des conduits racinaires qui les traversent, le matériau est blanchi.

### 3.1.2: L'horizon structural rédoxique, IISg

#### *a: Description de l'horizon*

L'horizon structural rédoxique IISg se situe de 90 à 105 cm de profondeur. Sa texture est limono-argilo-sableuse. Il s'agit d'un matériau très micassé dans lequel on note la présence de nombreux graviers. Il présente un gradient textural qui se traduit par un pôle sableux vers l'arène et un pôle limoneux vers la surface. Sa structure est prismatique grossière nette. La matrice, correspondant à l'intérieur des prismes (70% de la surface) est de couleur brun franc (7,5 YR 5/8)

tandis que les faces de ces mêmes prismes (30% de la surface) sont jaune pâle (2,5 YR 7/2). Ces dernières zones se caractérisent par une texture plus limoneuse que les zones brun franc.

*b: Expression morphologique du fer*

**b.1: Le fer diffus dans la masse (SO)**

Il se présente sous la forme de plages diffuses, de couleur brun franc (7.5YR 5/8). Elles occupent environ 70% de la surface l'horizon. La limite avec les zones blanchies adjacentes est nette et le contraste entre les deux couleurs aussi.

**3.1.3: L'horizon illuvial rédoxique et dégradé, BTgd**

*a: Description de l'horizon*

L'horizon illuvial rédoxique et dégradé, BTgd, se situe de 50 à 90 cm de profondeur. La texture est limono-argileuse. La transition avec le volume sous-jacent s'effectue par un passage plus sableux. La structure est prismatique peu nette (10 cm) avec une sous-structure polyédrique anguleuse. La porosité est essentiellement biologique. On remarque la présence de nombreuses racines verticales mortes et d'anciens conduits racinaires dont le diamètre varie de 0,2 à 1 mm. Un réseau de glosses est aussi observé, délimitant la structure prismatique. La matrice est de couleur brun franc (7,5YR 5/8) et occupe 80% de l'horizon. Des zones plus claires de couleur brun très pâle (10YR 7/2) occupent 20% de la surface de l'horizon et sont plus limoneuses que la matrice adjacente brun franc. Ces zones plus claires sont présentes sous forme de plages arrondies de 2 à 6 cm de diamètre ou bien verticales, de 1 mm d'épaisseur, organisées le long des racines ou parallèlement aux faces structurales.

*b: Expression morphologique du fer*

**b.1: Le fer diffus dans l'horizon rédoxique BTgd (BTO)**

Il est présent sous forme de plages diffuses, de 1 à quelques cm<sup>2</sup>, de couleur brun franc (7,5YR 5/8). La texture est limono-argileuse et ces taches occupent 80% de l'horizon. Les limites avec le matériau adjacent plus clair sont nettes de même que le contraste.

### 3.1.4: L'horizon éluvial albique, Ea

L'horizon éluvial albique Ea se situe de 36 à 50 cm de profondeur. Sa texture est limoneuse et sa structure est massive. La porosité est essentiellement biologique. La couleur de la matrice est gris rosâtre (5 Y 6/2) et occupe 85% de l'horizon. Il existe également des taches de couleur jaune brunâtre (10 YR 6/8) qui ne représentent que 15% de l'horizon. Ces dernières paraissent plus argileuses que la matrice adjacente. Dans notre profil, comparé à d'autres sites du versant, cet horizon est considérablement aminci par des phénomènes d'érosion. La transition est donc rapide avec l'horizon illuvial sous-jacent.

Aucun trait de concentration du fer n'a été pris en compte dans la suite de l'étude.

### 3.1.5: L'horizon labouré rédoxique, Lg

#### *a: Description de l'horizon*

L'horizon labouré rédoxique, Lg s'étend de 0 à 36 cm de profondeur. Sa texture est limono-argileuse et sa structure est polyérique anguleuse. Il existe quelques graviers de 1 à 2 mm. La porosité est assez élevée. On compte 40 à 50 pores par  $\text{cm}^2$ . Il existe des racines vivantes, verticales de 0,5 mm de diamètre et qui ne présentent pas de traces d'oxydation. La couleur de la matrice est brun sombre (10 YR 3/3). Il existe des revêtements de couleur rouge sombre (2,5 YR 3/6) localisés autour de très fines racines ( $2/10^{\text{ième}}$  de mm de diamètre) ou sur les faces des agrégats.

#### *b: Expression morphologique du fer*

##### b.1: Revêtements dans l'horizon labouré Lg (LV)

Ces revêtements se caractérisent par leur couleur rouge sombre (2,5YR 3/6). Ils se localisent autour de très fines racines, sur les faces des agrégats mais essentiellement dans des cavités. Leur abondance relative n'excède pas 10%.

### 3.2: Description des autres sites

#### 3.2.1: Fossé de drainage

Ce site a été utilisé au tout début de notre étude. La récente remise en culture de la parcelle nous avait obligés à effectuer nos observations uniquement sur ce fossé de drainage (figure II.3). Dans cette coupe, les horizons limoneux sont absents, ceci étant dû à des phénomènes d'érosion très importants. Les seuls horizons accessibles sont donc l'arène sablo-argileuse réductique IICGo et l'horizon structural aluminique IISg. Nous n'allons pas ici refaire une description détaillée de ces horizons puisqu'ils possèdent les mêmes caractéristiques que précédemment. Simplement, nous allons préciser quels sont les traits pédologiques qui ont été prélevés ici, en les remplaçant ainsi dans leur horizon d'origine.

➤ Dans l'arène sablo-argileuse réductique IICGo (planche II.1 - photo 2) ont été observées des gaines rouille localisées autour des conduits racinaires, d'une part dans la matrice bleuâtre et d'autre part dans la matrice blanchâtre. Ces traits correspondent à ceux qui ont été nommés dans le profil précédent, respectivement (GRB) et (GRG).

➤ Dans l'horizon structural aluminique IISg (planche II.1 - photo 3), nous avons retenu le fer diffus dans la masse noté (SO).

#### 3.2.1: Fosse B - horizon pétroferrique FEm

##### *a: Description*

L'horizon pétroferrique FEm se localise (figure II.3) dans le sous-système hydromorphe et dégradé du système amont. Il correspond à un grison (BAIZE et JABIOL, 1995) (planche II.1 - photo 4). Ce phénomène affecte tous les horizons présents, quelle que soit leur profondeur. Ceci se traduit par la formation de nodules et l'induration des horizons touchés. Cette situation correspond à un enrichissement latéral et absolu en fer. Sa couleur est brun rougeâtre sombre (2,5 YR 3/4 et 5 YR 3/4). Des taches de couleur brun franc sont également observées.

### b: Expression morphologique du fer (FE)

Compte tenu du fait que ce phénomène affecte indifféremment tous les horizons, nous n'avons pas fait de distinction entre ces derniers. Un seul trait pédologique est alors considéré. Il s'agit de grison de couleur rouge sombre à noir (5 YR 2,5/1) qui occupe plus de 90% du volume. Il est noté FE.

### 3.3: Synthèse

Nous avons retenu plusieurs expressions du fer qui se distribuent dans divers horizons. Nous nous proposons de reprendre leurs différentes caractéristiques dans deux tableaux récapitulatifs.

➤ Dans le tableau II.1, pour chaque expression du fer représentée par son code (en gras), figure son horizon d'origine, le site dans lequel elle a été prélevée et enfin la période de prélèvement.

Tableau II.1: Localisation des traits pédologiques et périodes de prélèvement

| Echantillons | Horizon d'origine         | Sites de prélèvement | Mois de prélèvement |
|--------------|---------------------------|----------------------|---------------------|
| <b>AR</b>    | IICGo, matrice bleuâtre   | Fosse A              | Septembre           |
| <b>GRB</b>   | IICGo, matrice bleuâtre   | Fossé de drainage    | Avril               |
| <b>GRG</b>   | IICGo, matrice blanchâtre | Fossé de drainage    | Avril               |
| <b>PO</b>    | IICGo                     | Fosse A              | Octobre             |
| <b>SO</b>    | IISg                      | Fossé de drainage    | Avril               |
| <b>BTO</b>   | BTgd                      | Fosse A              | Juillet             |
| <b>LV</b>    | Lg                        | Fosse A              | Juillet             |
| <b>FE</b>    | FEm, grison               | Fosse B              | Avril               |

➤ Dans le tableau II.2, nous remplaçons les différentes expressions du fer par rapport à certaines caractéristiques du milieu. Notamment, nous précisons si l'expression du fer est associée à la présence de matière organique morphologiquement décelable; c'est le cas pour l'échantillon LV localisé dans l'horizon organo-minéral de surface et pour les gaines rouille localisées autour de conduits racinaires (GRG et GRB). Nous indiquons également l'état d'oxydo-réduction propre du trait pédologique ainsi que celui de l'horizon auquel il appartient. Ceci est estimé à partir de la couleur du matériau.

Tableau II.2: Situation de l'ensemble des traits pédologiques par rapport aux caractéristiques du milieu.

| Echantillons | Présence de matière organique morphologiquement décelable | Conditions rédox de l'horizon | Conditions rédox du trait pédologique |
|--------------|---|-------------------------------|---------------------------------------|
| AR           | non   | réductique                    | réductique                            |
| GRB          | oui   | réductique                    | rédoxique                             |
| GRG          | oui   | réductique                    | rédoxique                             |
| PO           | non   | rédoxique                     | rédoxique                             |
| SO           | non   | rédoxique                     | rédoxique                             |
| BTO          | non   | rédoxique                     | rédoxique                             |
| LV           | oui   | rédoxique                     | rédoxique                             |
| FE           | non   | rédoxique                     | rédoxique                             |

☛ Retenons également de ces observations, le changement de couleur de la matrice gris verdâtre de l'arène réductique IICGo qui évolue vers des teintes plus jaunes avec l'apparition de taches jaunes et ce pour les deux volumes, de 170 à 190 cm et de 155 à 170 cm..



# Chapitre III: Méthodes

L'objectif de ce chapitre est d'énoncer l'ensemble des méthodes utilisées pour appréhender les formes du fer. Nous aborderons successivement:

- ☞ le mode de prélèvement des échantillons dans le milieu naturel et la préparation des échantillons en vue des différentes analyses;
- ☞ les méthodes physiques permettant la caractérisation minéralogique et morphologique des échantillons;
- ☞ les méthodes chimiques comprenant aussi bien les analyses élémentaires que les dissolutions sélectives.

## I. PRELEVEMENT ET PREPARATION DES ECHANTILLONS NATURELS

### 1. Les échantillons bruts

Il s'agit d'échantillons naturels dont le mode de prélèvement ne permet pas de conserver leur structure initiale. Dans la présentation qui va suivre, nous distinguerons les traits pédologiques à caractère oxydé des traits pédologiques à caractère réduit, indépendamment du caractère de l'horizon, rédoxique ou réductique auquel ils appartiennent.

#### 1.1: Les expressions du fer à caractère oxydé

Ceci concerne les échantillons GRB, GRG, PO, SO, BTO, LV et FE. Compte tenu de leur caractère oxydé, aucune précaution particulière n'est prise lors du prélèvement pour conserver les conditions naturelles.

➤ Une première étape consiste à prélever des blocs grossiers de chaque horizon sur le terrain. L'ensemble est ensuite rapporté au laboratoire. Là, en fonction des horizons, chaque trait est extrait manuellement à l'aide d'un scalpel et de pinces. Cette opération a deux objectifs:

- ☞ concentrer les échantillons de manière à avoir des quantités de fer suffisantes pour les analyses ultérieures;
- ☞ sélectionner chaque trait pédologique, phase très importante compte tenu de la rapidité des variations à l'intérieur de l'horizon.

Une fois cette étape terminée, les échantillons sont séchés à l'air. Ils sont ensuite broyés à l'aide d'un mortier en agate afin d'obtenir une poudre la plus homogène possible.

### 1.2: Les expressions du fer à caractère réduit

Un seul échantillon est concerné. Il s'agit de la matrice homogène bleuâtre dépourvue de traces d'oxydation de l'arène sablo-argileuse. Cet échantillon est noté **AR**. Contrairement au cas précédent, ce type d'échantillon requiert un mode de prélèvement spécifique dont l'objectif est de préserver son état d'oxydo-réduction naturel. L'important reste d'éviter le contact avec l'oxygène de l'air de manière à limiter la transformation des différentes espèces ferrifères présentes.

➤ Sur le terrain, de gros blocs non perturbés sont extraits du profil et sont aussitôt enveloppés dans plusieurs couches de film plastique alimentaire inerte chimiquement afin de conserver aux maximum les conditions d'humidité. Cette matière n'étant pas imperméable à l'oxygène de l'air, les blocs doivent être rapportés au laboratoire dans les plus brefs délais. Là, ils sont immédiatement stockés dans une boîte à gants sous atmosphère d'azote. Les conditions détaillées d'utilisation de cette boîte sont présentées dans l'annexe III.1. Signalons que chaque bloc correspond à un horizon différent du profil.

➤ La phase d'extraction et de sélection des traits pédologiques est effectuée dans cette boîte à gants. Afin de s'assurer que le matériau à extraire est bien resté à l'abri de l'air, nous éliminons sur toutes les faces des blocs une épaisseur de plusieurs centimètres. Compte tenu des précautions que nous avons prises lors du transport et la lenteur de la diffusion de l'oxygène dans ce type de milieu (HOWELER et BOULDIN, 1971), nous supposons que la partie centrale du bloc est encore dans les

mêmes conditions que sur le terrain. L'étape suivante consiste alors à sélectionner au sein de cette partie préservée, les zones les plus bleutées.

➤ A ce stade, le matériau sélectionné est séparé en deux fractions.

☞ *une première fraction* va rester à l'abri de l'oxygène. Une fois sélectionné (voir § précédent), le matériau est séché dans la boîte à gants. L'excès d'humidité est éliminé en effectuant régulièrement une circulation d'azote dans le système. La période de séchage dure environ 5 jours. Ensuite, le matériau est réduit en poudre avec un mortier en agate puis est stocké dans la boîte à gants, dans l'attente des différents traitements. Cet échantillon ainsi obtenu est appelé **ARN2**

☞ *une seconde fraction* va subir une phase d'oxydation à l'air. Juste après la phase de sélection, le matériau est sorti de la boîte à gants. Le séchage a ainsi lieu à l'air. Le broyage est ensuite réalisé avec un mortier en agate. Cet échantillon préparé dans de telles conditions est nommé **ARO2**.

⊖ Il faut retenir ici les deux nouvelles notations ARN2 et ARO2 qui remplaceront dans certaines situations la notation plus générale AR, suivant que l'échantillon a été conservé ou non sous azote.

## 2: Les échantillons à structure conservée

Il s'agit de lames minces de sol qui permettent de conserver la structure initiale de l'échantillon prélevé.

### 2.1: Mode de prélèvement des échantillons au sein du profil

Les blocs à partir desquels seront confectionnées les lames minces, sont prélevés sur un plan vertical. Cette phase d'extraction ne doit pas perturber la structure de l'horizon. Des blocs sont alors «sculptés» sur la face dégagée du profil et récupérés tels quels dans des boîtes en carton de format 10x16 cm. Aucune précaution particulière n'est prise pour conserver les conditions d'oxydo-réduction du milieu.

## 2.2: Confection des lames minces

Des lames minces de grandes dimensions (9x16 cm) et de petites dimensions (3x4,5 cm) ont été réalisées à partir des blocs imprégnés de résine au laboratoire de Science du Sol de l'INRA-Rennes. L'imprégnation de ces blocs est menée en deux étapes:

- ☞ la première consiste en une déshydratation de l'échantillon effectuée par une technique d'échange eau-acétone (DELAYE, 1984). Cette phase est indispensable car la résine utilisée ultérieurement n'est pas miscible avec l'eau. Cette étape permet aussi de limiter les phénomènes de retrait pouvant apparaître lors de la déshydratation;
- ☞ la seconde correspond à l'imprégnation des blocs par capillarité sous vide par une résine polyester (Crystic).

Cette procédure permet d'obtenir des lames minces de très bonne qualité notamment appréciée par LASSAUSSE (1991) et FURIAN (1994). Les lames minces restent non couvertes.

## II: LES METHODES PHYSIQUES

Elles sont diverses et appliquées sur l'ensemble des échantillons. Dans ce paragraphe, nous allons préciser pour quelles raisons et dans quelles conditions elles ont été utilisées. Le principe de chaque technique est présenté en annexe (Annexes III.2 et III.3)

### 1: La diffraction des Rayons X

La diffraction des rayons X a été utilisée avec deux objectifs:

- ☞ le premier est d'identifier les phases minérales présentes dans les échantillons de synthèse, mais aussi dans les échantillons naturels oxydés et réduits;
- ☞ le deuxième est de préciser la nature des composés dissous après chaque extraction par les réactifs chimiques en analysant les culots résiduels.

Après avoir exposé les différents modes d'acquisition des spectres de rayons X, nous traiterons de leur interprétation.

### 1.1: Obtention des diagrammes de rayons X

Dans la plupart des méthodes utilisant la diffraction des rayons X, c'est le rayonnement réfléchi par une famille de plans réticulaires et faisant un angle de  $2\theta$  avec le faisceau incident qui est recueilli. On parle de diffraction en réflexion. Mais il est également possible de travailler en transmission. Dans ce cas, le rayon diffracté émerge de la face opposée à celle qui reçoit le rayon incident. Il s'agit du même cône de diffraction qu'en réflexion. Le rayon transmis satisfait donc aux conditions de Bragg.

La diversité de nos échantillons et le caractère particulier de certains nous ont conduits à utiliser ces deux modes de diffraction, en réflexion et en transmission.

#### 1.1.1: Diffraction en réflexion

Cette méthode a été appliquée sur les échantillons de synthèse, sur l'ensemble des échantillons oxydés, GRB, GRG, PO, SO, BTO, LV et FE mais aussi sur ARO2. L'objectif est multiple. Il est:

- ☞ de vérifier la nature des échantillons de synthèse;
- ☞ d'identifier plus précisément les composés du fer plus ou moins bien cristallisés dans les échantillons naturels oxydés;
- ☞ de définir les phases minérales sensibles à l'action des divers réactifs d'extraction employés en analysant l'ensemble des culots résiduels recueillis après chaque traitement.

#### *Préparation des échantillons*

Les quantités d'échantillons que nous possédons étant suffisantes (25 à 50 mg), la méthode dite des poudres (annexe III.2) a été utilisée pour obtenir les diagrammes de rayons X. Les échantillons préalablement broyés sont placés dans un portoir de 25 mm de diamètre. La surface de l'échantillon est aplanie au moyen d'une lame de verre.

### *Caractéristiques de l'appareil de mesure*

Les mesures ont été réalisées au laboratoire de Science du sol à Rennes par un diffractomètre Siemens D 500 (40kV, 20 mA) utilisant un rayonnement monochromatique Co-K $\alpha$ . Le pas d'analyse est de  $0,02^\circ 2\theta$ . Le temps de comptage est de 50s/pas. Le mode de comptage est en balayage.

#### 1.1.2: Diffraction en transmission

Cette méthode a été appliquée sur les échantillons ARO2 et ARN2. L'objectif ici est double. Il est:

- ☞ de caractériser les formes minérales associées au fer même faiblement cristallisées susceptibles d'être présentes dans l'arène réduite (ARN2);

- ☞ d'identifier les phases minérales pouvant se former après oxydation d'un matériau réduit (ARN2 et ARO2).

- ⊖ Le problème majeur avec l'échantillon ARN2 est de conserver son état d'oxydo-réduction au cours de l'analyse. Or le type de porte-échantillon que l'on peut utiliser dans la diffraction par transmission permet de minimiser le plus possible ce risque d'oxydation. Il s'agit de capillaires en verre Lindeman, dont le diamètre varie entre 0,3 et 1 mm et que l'on soude après avoir introduit la quantité d'échantillon nécessaire (quelques milligrammes). Les conditions d'oxydo-réduction du milieu peuvent ainsi être préservées si l'on prend quelques précautions. L'autre avantage qu'offre la diffraction en transmission est de travailler avec un faisceau quasi-ponctuel. Dans ce cas, l'échantillon peut être complètement immergé par le faisceau incident. La limite de détection d'une phase cristalline peut alors diminuer de 5% par les méthodes traditionnelles à 1% (DENAIX, com. pers.).

#### *Préparation des échantillons*

- Les capillaires utilisés font 1 mm de diamètre. Pour les échantillons ARN2, ils sont préparés dans la boîte à gants sous azote. Le matériau à analyser est prélevé directement sur le bloc brut, dans la partie préservée de tout contact avec l'air (cf. §1.2, I; chp III), en sélectionnant le plus

possible les zones bleuâtres et en éliminant les grains de la taille des sables. Sans être séché l'échantillon est introduit dans le capillaire, sur une longueur de 1 cm. Une fois le remplissage terminé, le capillaire est sorti de la boîte à gants et soudé (à la flamme d'une bougie). Il peut y avoir dans ce cas un contact avec l'air. Mais nous considérons que les dommages sont très limités compte tenu du faible volume de gaz mis en jeu et de la rapidité avec laquelle le capillaire est bouché.

➤ Pour les échantillons ARO2, le mode de remplissage du capillaire est exactement le même simplement tout s'effectue en dehors de la boîte à gants. On utilise le matériau qui a été séché à l'air (cf. §1.2, I; chp III).

➤ Dans les deux cas, nous utilisons le même support (capillaire en verre Lindemann, 1mm de diamètre) pour pouvoir comparer entre eux les deux échantillons et ainsi annuler tout effet lié aux conditions opératoires.

### *Caractéristiques de l'appareil de mesure*

Les mesures ont été réalisées au laboratoire de Science du sol de l'INRA de Versailles à l'aide d'un diffractomètre Siemens D 5000 (40 kV, 30 mA) équipé d'une anticathode au Cuivre. Les phénomènes de fluorescence engendrés par un tel rayonnement avec le fer sont minimisés par l'utilisation d'un filtre. Compte tenu du faible degré de cristallinité des phases minérales ferrifères présentes dans ce milieu, nous avons utilisé des temps de comptage plus lents que les mesures de routines. Le pas d'analyse est de  $0,016^\circ 2\theta$ . Le temps de comptage est de 400s/pas. Le mode de comptage est en balayage.

### **1.2: Traitement des diagrammes de diffraction X**

Une fois acquises, les données sont stockées sur ordinateur et peuvent alors être traitées à l'aide d'un logiciel d'évaluation EVA, commercialisé par Siemens. Tous les diagrammes sont concernés, quel que soit le mode de diffraction par lequel ils ont été obtenus.

La caractérisation des échantillons de synthèse et la composition minéralogique globale des échantillons naturels sont établies à partir d'une analyse classique des spectres. Une identification de

phases est effectuée à l'aide du logiciel EVA et la base de données JCPDS, en considérant les raies caractéristiques présentes.

Par contre, l'identification plus précise des composés ferrifères présents puis mis en solution par les réactifs chimiques dans les échantillons naturels est abordée par la Diffraction Différentielle des Rayons X (DDRX), (SCHULZE, 1981). On procède à la soustraction des spectres avant et après un traitement par dissolution sélective. Cette phase est effectuée en se calant sur le pic de la raie principale du quartz à 0,334 nm qui sert alors de standard interne.

### 1.2.1: Avantages de la diffraction différentielle des rayons X

Cette méthode permet de s'affranchir des problèmes liés à certains paramètres qui rendent souvent les analyses de routines aux rayons X (DRX) inconfortables, notamment dans les milieux hétérogènes. D'une part elle augmente la limite de détection de la DRX pour les "oxydes" de fer. Comme le montre SCHULZE (1981), il est possible d'identifier des oxydes cristallisés dans un échantillon dont le pourcentage en fer libre est de 1,8%. Dans ce cas, il ne s'agit toutefois que d'une analyse qualitative. Ce n'est que pour des pourcentages égaux ou supérieurs à 5% que la DRXD peut être utilisée quantitativement. D'autre part, elle conduit à la mise en évidence de phases minérales mal cristallisées, comme la ferrihydrite, dont la présence est souvent masquée dans les matériaux naturels complexes.

Compte tenu de toutes ces caractéristiques, la diffraction différentielle des rayons X s'avère être une méthode intéressante pour appréhender les formes du fer dans nos échantillons.

### 1.2.2: Application de la diffraction différentielle des rayons X sur nos échantillons

En fonction de nos échantillons deux cas de figures se présentent.

➤ Pour les échantillons synthétiques et naturels oxydés, la diffraction différentielle est réalisée par soustraction des diagrammes des échantillons bruts non traités et des diagrammes des culots résiduels obtenus après les extractions sélectives (voir chp.III, §.III,3). Chaque traitement chimique est considéré individuellement. Il s'agit des diagrammes obtenus par la diffraction en réflexion.



➤ Pour les échantillons réduits dont une partie des diagrammes a été obtenue par la diffraction en transmission, l'analyse différentielle est fondée sur deux approches.

☞ La première fait intervenir la soustraction des diagrammes des échantillons non traités et des échantillons traités correspondant à ARO2 (diffraction en réflexion).

☞ La deuxième concerne la soustraction des diagrammes correspondant aux échantillons non traités ARN2 et aux échantillons non traités ARO2, pour évaluer l'effet de l'oxygène de l'air (diffraction en transmission).

## **2: Observations réalisées au microscope optique polarisant**

Ces observations ont été réalisées au laboratoire de Science du Sol de l'INRA-Rennes et au laboratoire de Géosciences Rennes du CNRS. Les investigations sont menées avec des objectifs ayant des grossissements élevés allant jusqu'au grossissement x100 avec huile d'immersion.

## **3 Observations réalisées en microscopie électronique**

Cette technique d'analyse a été utilisée pour plusieurs raisons qui sont les suivantes:

- ☞ contrôler la morphologie et vérifier l'état de cristallinité des «oxydes» de fer synthétisés;
- ☞ étudier la morphologie des expressions du fer identifiées sur les lames minces.

### **3.1: Microscopie électronique à transmission et microdiffraction électronique**

Ces analyses ont été réalisées au laboratoire de Science du Sol de l'INRA-Versailles. L'objectif est de contrôler la morphologie et le degré de cristallinité de certains de nos «oxydes» de synthèse.

### **3.2: Microscopie électronique à balayage**

Ces analyses ont été effectuées au laboratoire de Science du Sol de l'INRA-Rennes.

### 3.2.1: Images en électrons secondaires

Elles ont permis d'observer sur des échantillons en poudre la morphologie des «oxydes» de fer synthétisés mais aussi d'étudier la structure d'expressions du fer particulières identifiées sur les lames minces.

### 3.2.2: Images en électrons rétro-diffusés et microsonde électronique

Ces observations et analyses ont été effectuées sur des lames minces de sol polies de format 3x4,5 cm. L'imagerie en électrons rétro-diffusés est particulièrement intéressante dans notre situation car elle permet d'obtenir d'excellentes informations concernant les traits pédologiques associés au fer et ce à des grossissements beaucoup plus élevés qu'au microscope optique. La microanalyse par la microsonde électronique a été employée essentiellement pour quantifier la répartition de l'élément fer dans certains traits pédologiques ainsi que la présence éventuelle d'éléments associés.

## **4: Mesure de la surface spécifique**

Les mesures de surface spécifique n'ont été réalisées que sur les échantillons de synthèse, au laboratoire de Science du Sol de Versailles. Les surfaces spécifiques ont été obtenues en appliquant la méthode BET aux isothermes d'adsorption d'azote.

## **III: LES METHODES CHIMIQUES**

Ce paragraphe regroupe l'ensemble des méthodes chimiques que nous avons utilisé pour compléter la caractérisation de nos échantillons initiaux, compositions minérale et organique. Mais il présente aussi tous les réactifs sélectifs employés pour appréhender la compartimentation des différentes formes du fer par dissolution différentielle. Dans cette deuxième partie, nous nous attacherons à préciser les conditions d'utilisation des réactifs. Leur action et les limites de ces techniques ont, quant à elles, été abordées dans la première partie (chp.I, §.II).

## 1: Détermination de la composition chimique des échantillons.

### 1.1: Les analyses chimiques totales

Elles ont été effectuées par le Service d'Analyses des Roches du CNRS au Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques de Vandoeuvre les Nancy. Elles sont obtenues après fusion des échantillons par  $\text{LiBO}_2$  et dissolution dans  $\text{HNO}_3$ , puis dosage par ICP-AES. Les résultats fournis sont exprimés en % d'oxyde. C'est une valeur pondérale.

L'intérêt de cette mesure pour nous est d'avoir la teneur totale de l'élément fer afin de pouvoir comparer entre eux les divers échantillons. Pour être ramenées à l'élément Fe, les valeurs fournies par le laboratoire sont multipliées par 0,7 ( $M \text{Fe}_2/M \text{Fe}_2\text{O}_3$ ). Les teneurs étant relativement faibles dans nos échantillons, les résultats sont exprimés en pour mille.

*Le terme fer total concerne les « oxydes » ou toutes autres formes du fer libre mais aussi le fer contenu dans les réseaux cristallins des silicates.*

### 1.2: Dosage du carbone et de l'azote

Ces analyses ont été effectuées au laboratoire d'Analyses des Sols d'Arras (INRA), sur les échantillons séchés à l'air et broyés (voir chp III, §.I).

Le carbone organique a été dosé selon la méthode Anne (oxydation du carbone organique par le bichromate de potassium en milieu sulfurique). La quantité de matière organique est estimée à partir de cette valeur en faisant intervenir le coefficient multiplicateur 1,72.

$$\text{M.O \%} = 1,72 \times \text{C \%}$$

L'azote organique a été dosée par analyse élémentaire (méthode CHN)

### 1.3: Analyse des solutions obtenues après extraction

L'analyse de l'élément fer dans les solutions est réalisée par le laboratoire d'Analyse des Sols d'Arras (INRA) par absorption atomique. Les résultats sont fournis en  $\text{mg.l}^{-1}$ . Ils doivent être ramenés à une valeur pondérale qui est exprimée en pour mille. L'ensemble des coefficients multiplicateurs pour les réactifs chimiques est exposé dans le tableau III.1.

Tableau III.1: Coefficients multiplicateurs pour obtenir les teneurs en fer extrait par chaque réactif en pour mille. (où C est la concentration donnée en  $\text{mg.l}^{-1}$ )

| Réactifs                     | Coefficients multiplicateurs |
|------------------------------|------------------------------|
| CBD                          | $C/10$                       |
| CB                           | $C/10$                       |
| EDTA                         | $C*0,025$                    |
| Oxalate                      | $C*0,04$                     |
| Pyrophosphate                | $C/10$                       |
| Tétraborate                  | $C/10$                       |
| tampon carbonate-bicarbonate | $C/10$                       |

## 2: Utilisation des réactifs chimiques d'extraction en cinétique.

Pour tous les réactifs utilisés, le protocole de préparation est précisé en annexe (annexe III.3)

### 2.1: Le réactif Citrate-Bicarbonate (CB)

Ce réactif a été appliqué à température ambiante et à  $80^{\circ}\text{C}$ . Nous allons distinguer ces deux cas dans la présentation qui va suivre.

#### 2.1.1: à température ambiante

Ce traitement a été réalisé aussi bien sur les échantillons à caractère oxydé (naturels et synthétiques) que sur les échantillons à caractère réduit. Le protocole suivi, étant pour ces derniers quelque peu différent, nous allons le traiter séparément.

### *a. Réactif CB appliqué sur les échantillons oxydés*

Les extractions sont effectuées dans des flacons étanches en polypropylène. L'échantillon en poudre (500 mg) est mis en suspension dans 50 ml de réactif et agité en continu pendant la durée du traitement. Nous avons choisis six durées de traitement différentes: 1h, 6h, 48h, 144h ou 168h, 336h et 528h. Les trois dernières correspondent respectivement à 1 semaine, 2 semaines et trois semaines + 1jour. Une nouvelle prise d'échantillon est effectuée à chaque nouvelle durée de traitement. Une fois le temps de contact révolu, les suspensions sont centrifugées (5000 tr/mn pendant 15mn). Les solutions sont ensuite filtrées avec des filtres sans cendres. Les culots résiduels sont récupérés, séchés à l'air et réduits en poudre à l'aide d'un mortier en agate. Pour doser les solutions, nous attendons que la série soit complète (tous les points d'une même cinétique) de manière à limiter les erreurs de dosage entre deux analyses dans une même cinétique.

### *b: Réactif CB appliqué sur les échantillons réduits*

L'objectif de cette expérience est de rendre compte du comportement du réactif CB vis à vis du fer II. Ce traitement concerne donc les échantillons ARO2 et ARN2 dont les caractéristiques ont été précisées dans le chp III, §.I. Pour ARO2, le protocole est identique au cas précédent. Pour ARN2, le principe est le même mais les extractions sont réalisées sous azote dans une boîte à gants au lieu d'être effectuées à l'air comme traditionnellement. Les cinétiques sur les échantillons ARO2 et ARN2 sont menées simultanément. Les temps d'extraction sont également de 1h, 6h, 48h, 144h ou 168h, 336h et 528h.

Nous allons maintenant préciser le mode opératoire concernant les échantillons conservés sous azote, ARN2.

### *Mode opératoire*

Les conditions d'utilisation de la boîte à gants sont rappelées dans l'annexe III.1. L'ensemble du matériel que nous utilisons doit être stocké dans la boîte à gants, balance, spatules, flacons, pipettes... Le réactif est préparé en dehors de la boîte mais avant de l'utiliser sur les échantillons, on fait buller de l'azote pendant une trentaine de minutes. La pesée de la poudre ainsi que l'ajout du

réactif sont réalisés dans la boîte à gants. Afin de limiter au maximum la contamination par l'oxygène de l'air, les échantillons ne sont pas agités en continu pendant l'extraction. Cette phase ne pouvait en effet avoir lieu qu'en dehors de la boîte à gants. Les flacons sont agités manuellement avec un intervalle maximal de 12 heures. Modifier le mode d'agitation peut influencer le processus de dissolution, le contact solution/phase solide pouvant être altéré. Donc pour pouvoir comparer réellement les cinétiques d'extraction réalisées sur les échantillons ARO2 et ARN2, les flacons correspondant aux échantillons ARO2 sont également agités manuellement.

Quand le nombre d'heures de contact échantillon/solution est atteint, les suspensions sont transvasées dans des tubes à centrifuger en verre et fermés hermétiquement. Ceci a toujours lieu dans la boîte à gants. Par contre la centrifugation se déroule à l'extérieur. Ensuite les tubes à centrifuger toujours fermés sont réintroduits dans la boîte. Là, les solutions sont filtrées au moyen de filtres sans cendres puis conservées dans des flacons étanches. Ces derniers sont stockés dans la boîte à gants jusqu'à ce que l'ensemble des points de la cinétique soient obtenus. Pour les deux échantillons, chaque point de la cinétique est doublé. Les deux séries, ARO<sub>2</sub> et ARN<sub>2</sub> sont dosées simultanément.

### 2.1.2: à 80°C

Ce traitement n'a été appliqué que sur un faible nombre d'échantillons, LV, BTO et GRG. L'objectif est ici d'estimer dans quelle mesure la température a un effet sur l'action du CB.

#### *Mode opératoire*

La manipulation se déroule de la même manière que pour les échantillons oxydés à température ambiante. Simplement, après avoir ajouté le réactif sur l'échantillon en poudre, les flacons sont placés dans une étuve à 80°C. Les durées d'extraction sont différentes des traitements à température ambiante. Nous avons choisi sept pas de temps: 30mn, 45mn, 1h, 3h, 9h, 20h et 30h. Comme pour les traitements précédents nous attendons que la série soit complète pour effectuer le dosage du fer dans les solutions obtenues après extraction.

## 2.2: Réactif EDTA

### *Mode opératoire*

Ce traitement est appliqué à température ambiante. Nous étudions la dissolution du fer par l'EDTA en fonction du temps. Six points ont été choisis et ils sont identiques à ceux du traitement CB à savoir, 1h, 6h, 48h, 168h, 336h et 528h. Par contre, l'agitation n'est pas effectuée en continu mais seulement deux fois par jour pendant la durée des traitements. Après chaque traitement, les suspensions sont centrifugées pendant 15 minutes à 5000 tr/mn. Le surnageant est filtré avec des filtres sans cendres. Le culot résiduel est séché à l'air et broyé au mortier en agate.

## 2.3: Réactif CBD

### *Mode opératoire*

Ce traitement a été appliqué à température ambiante et à 4°C. Pour ce dernier cas, le réactif que nous utilisons est placé préalablement au réfrigérateur, de manière à ce qu'elle soit effectivement à 4°C lorsqu'elle entre en contact avec l'échantillon. Ensuite, chaque flacon est lui-même replacé au réfrigérateur pendant le temps nécessaire. Quelle que soit la température, les durées d'extraction sont les mêmes soit 1h, 6h, 48h, 168h, 336h et 528h. Nous n'avons pas pu réaliser d'agitation continue sur les échantillons maintenus à 4°C. Ils sont agités manuellement au maximum toutes les 12 heures. Pour garder une certaine homogénéité entre les deux cinétiques, nous avons procédé de la même manière pour le traitement à température ambiante. Quand la durée du traitement est écoulée, les échantillons sont centrifugés pendant 15 minutes à 5000 tr/mn. La solution est ensuite filtrée. Le culot est récupéré, séché et broyé.

## 3: Utilisation ponctuelle de certains réactifs d'extraction

Nous venons de traiter des cinétiques d'extraction effectuées par trois réactifs mais très fréquemment, les réactifs chimiques sont appliqués de manière ponctuelle, avec un temps d'extraction et une température définis. Ces paramètres sont destinés à rendre le réactif le plus spécifique possible d'une certaine fraction de composés du fer.

Parmi le nombre important de réactifs proposés, cinq ont été retenus. Il s'agit du CBD appliqué à 80°C (MEHRA et JACKSON, 1960), de l'oxalate d'ammonium (TAMM, 1922; SCHWERTMANN, 1964), du pyrophosphate (McKEAGUE, 1967; BASCOMB, 1968), du tétraborate (BRUCKERT et SOUCHIER, 1975) et du tampon carbonate-bicarbonate (JEANROY, 1983).

### **3.1: CBD à 80°C**

#### *Mode opératoire*

Dès que le CBD est ajouté sur l'échantillon, le flacon est placé dans une étuve à une température de 80°C, pendant 1h30. Les flacons ne sont pas fermés hermétiquement, mais juste recouverts. Ceci limite l'évaporation mais n'entraîne pas d'augmentation de pression. Lorsque la durée préconisée est terminée, les échantillons sont centrifugés (5000 tr/mn, 20 mn). Le surnageant est filtré et le culot résiduel séché et broyé.

### **3.2: Oxalate**

#### *Mode opératoire*

Le réactif est versé sur l'échantillon dans l'obscurité. Il est ainsi conservé pendant toute la durée de l'extraction soit 4 heures. Les flacons sont agités manuellement toutes les heures. Au bout des 4 heures, les suspensions sont centrifugées à 5000 tr/mn pendant 15 mn, puis filtrées. Les culots résiduels sont récupérés, séchés et broyés.

### **3.3: Le pyrophosphate de sodium**

#### *Mode opératoire*

L'extraction avec le pyrophosphate est réalisée à température ambiante et effective au bout de 16 heures. Après cela, les échantillons sont centrifugés à 5000 tr/mn pendant 20 mn et filtrés. Les culots résiduels sont ensuite récupérés, séchés et broyés.



### **3.4: Le tétraborate**

L'extraction avec le tétraborate est réalisée à température ambiante. La durée d'extraction est fixée à 1 heure. Une fois ce temps écoulé, les échantillons sont centrifugés à 5000tr/mn pendant 20 minutes et filtrés. Les culots résiduels sont séchés et broyés.

### **3.5: Tampon carbonate-bicarbonate**

L'extraction avec le tampon carbonate-bicarbonate est réalisée pendant 1 heure à température ambiante. Les échantillons sont ensuite centrifugés à 5000tr/mn pendant 20 mn et filtrés avec des filtres sans cendres. Les culots résiduels sont récupérés, séchés et broyés.

## **4: Les dissolutions sélectives effectuées sur les lames minces non couvertes**

Cette pratique n'est appliquée que pour l'étude de traits particuliers, les structures en éventails. Il s'agit de suivre la dissolution d'une phase minérale ferrifère observée en microscopie optique ou électronique. Le temps d'extraction n'est pas nécessairement fixé au départ mais sera fonction du résultat final souhaité, à savoir la dissolution complète ou non de la phase minérale. Ce genre de technique ne donne qu'une information qualitative.

Le réactif utilisé est le CBD. La lame mince non couverte est totalement immergée dans le réactif. Après le traitement, un contrôle de la lame mince est effectué au microscope optique ou électronique et des analyses à la microsonde électronique sont à nouveau réalisées.

## TROISIEME PARTIE

### CARACTERISATION DES FORMES DU FER SYNTHETIQUES ET NATURELLES

Dans cette troisième partie, nous présenterons:

- les différentes caractéristiques chimiques et minéralogiques des « oxydes » de synthèse préparés au laboratoire et des échantillons naturels, traits pédologiques sélectionnés;
- les caractéristiques micromorphologiques des échantillons naturels obtenues principalement à partir de lames minces, support permettant de conserver l'organisation structurale de l'horizon;
- une caractérisation des formes du fer dans les échantillons synthétiques et naturels par le biais de techniques de dissolution sélective.

# Chapitre IV: Caractérisation chimique et minéralogique des échantillons

L'objectif de ce chapitre est de caractériser précisément les deux types d'échantillons, synthétiques et naturels, d'un point de vue chimique et minéralogique.

## I. LES ECHANTILLONS DE SYNTHÈSE

### 1: Identification et caractéristiques des « oxydes » de synthèse

Les résultats des analyses totales sont donnés dans l'annexe IV.1.

#### 1.1: La goethite

► Le diagramme de *rayons X* obtenu pour la goethite (figure IV.1a) témoigne d'un minéral bien cristallisé. En effet, les raies de plus forte intensité sont présentes avec notamment les raies (110), (130), (111) et (021) ayant respectivement comme valeur de  $d$ : 0,4202 nm; 0,2698 nm; 0,2454 nm et 0,2589 nm. Elles sont comparables à celles reportées dans le tableau figurant dans l'annexe IV.3 à savoir: 0,418 nm, 0,269 nm, 0,245 nm et 0,258 nm. La largeur du pic à mi-hauteur de la raie (110) est de  $0,53^\circ 2\theta$ .

► Au *microscope électronique à balayage (MEB)*, le minéral (figure IV.2a) apparaît sous forme d'aiguilles de  $1\mu\text{m}$  bien individualisées qui sont bien caractéristiques de la goethite (SCHWERTMANN et TAYLOR, 1989).

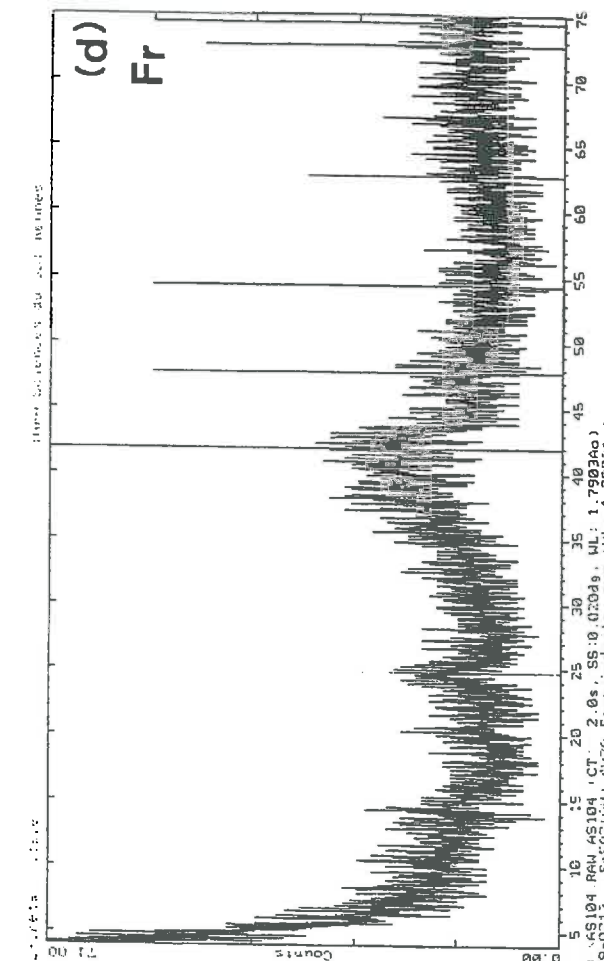
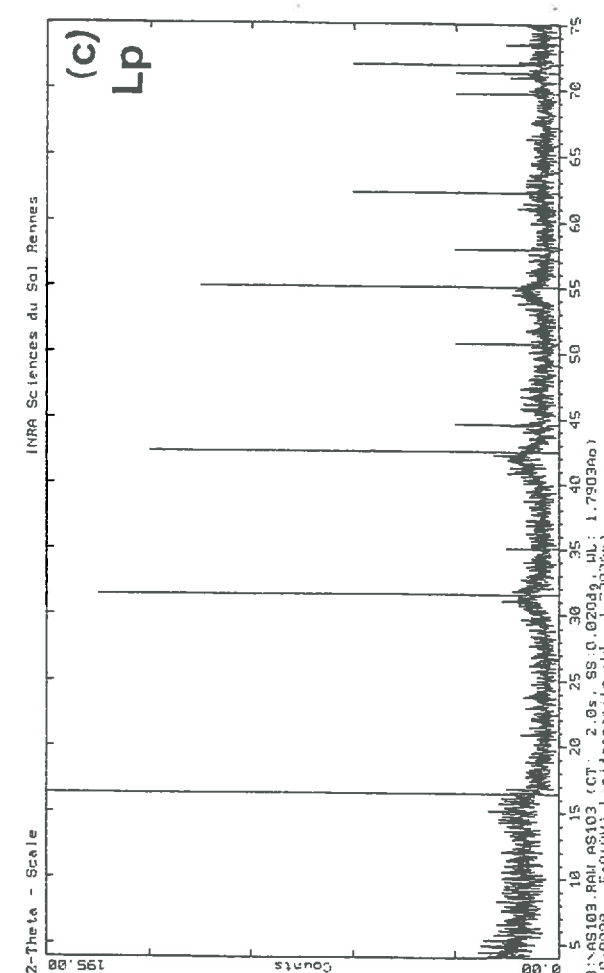
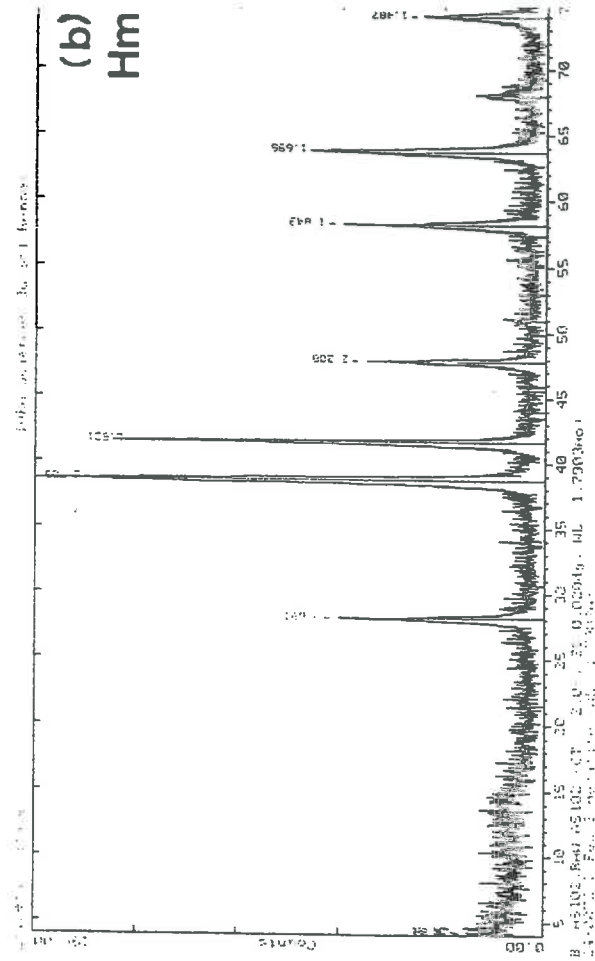
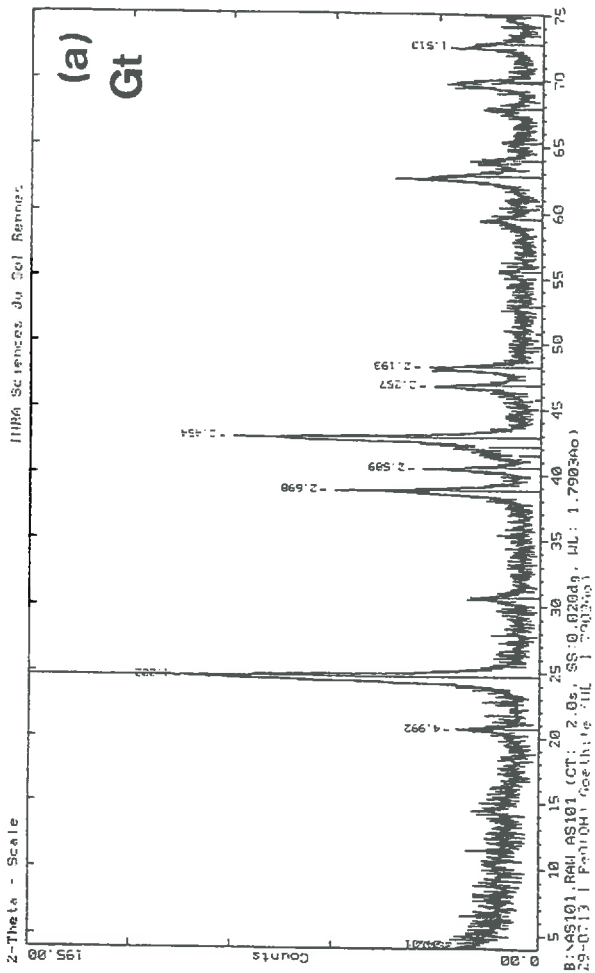


Figure IV.1 : Diagrammes de diffraction aux rayons X des échantillons de synthèse.

► La surface spécifique obtenue par la méthode BET est de  $63 \text{ m}^2/\text{g}$ . GUNNERIUSSON, 1994 et HANSEN *et al.* (1994) obtiennent dans leurs travaux des valeurs de surface spécifique de goethites synthétiques respectivement de  $35 \text{ m}^2/\text{g}$  et  $40,7 \text{ m}^2/\text{g}$  calculées par la méthode BET (isothermes d'adsorption d'azote point par point). TORRENT *et al.* (1987) montrent que pour 28 goethites synthétiques, les surfaces spécifiques varient de 15 à  $94 \text{ m}^2/\text{g}$ . Ces surfaces spécifiques sont mesurées à partir des isothermes d'adsorption d'eau à 20% d'humidité relative. Soulignons que ces deux méthodes de mesures peuvent donner sur des échantillons identiques des résultats un peu différents. TORRENT *et al.* (1994) montrent que les surfaces spécifiques obtenues à partir des isothermes d'adsorption d'eau sont supérieures à celles obtenues par la méthode BET. Les auteurs expliquent ce phénomène par le fait que la molécule d'eau étant polaire, elle permet un recouvrement plus complet de la surface hydroxylée, comparée à la molécule  $\text{N}_2$  qui elle, n'est pas polaire. Bien qu'il faille rester prudent en comparant ces deux méthodes, nous pouvons toutefois dire que la surface spécifique obtenue pour notre goethite synthétique est dans la gamme des valeurs présentées dans la littérature.

## 1.2: L'hématite

► Le diagramme de rayons X obtenu (figure IV.1b) montre que l'hématite synthétique est bien cristallisée. Les raies caractéristiques de ce minéral sont bien identifiables (annexe IV.3). C'est le cas des raies (104), (110), (012) et (113) pour lesquelles les valeurs de  $d$  sont respectivement  $0,2709 \text{ nm}$ ;  $0,2521 \text{ nm}$ ;  $0,3691 \text{ nm}$  et  $0,2208 \text{ nm}$ . Les pics ainsi obtenus sont en accord avec les valeurs de BRINDLEY et BROWN (1980) qui sont positionnés à  $0,269 \text{ nm}$ ;  $0,2514 \text{ nm}$ ;  $0,367 \text{ nm}$  et  $0,2204 \text{ nm}$ . La largeur à mi-hauteur du pic de la raie (104) est de  $0,40^\circ 2\theta$ .

► Comme pour la goethite, ce sont également des aiguilles de  $1 \mu\text{m}$  que nous observons au MEB (figure IV.2b) et non des plaquettes hexagonales qui caractérisent habituellement l'hématite (SCHWERTMANN et TAYLOR, 1989). Cependant, les résultats obtenus à partir des rayons X confirment bien la prédominance de ce minéral dans l'échantillon. L'analogie morphologique entre les deux échantillons est liée au fait que l'hématite a été synthétisée à partir de la goethite et non par voie chimique directe. La transformation de l'hématite par déshydratation thermique menée entre  $500$  et  $600^\circ\text{C}$  ne conduit pas à la formation d'un cristal idiomorphe (SCHWERTMANN et CORNELL, 1991). L'hématite conserve la morphologie du minéral précurseur. La température de

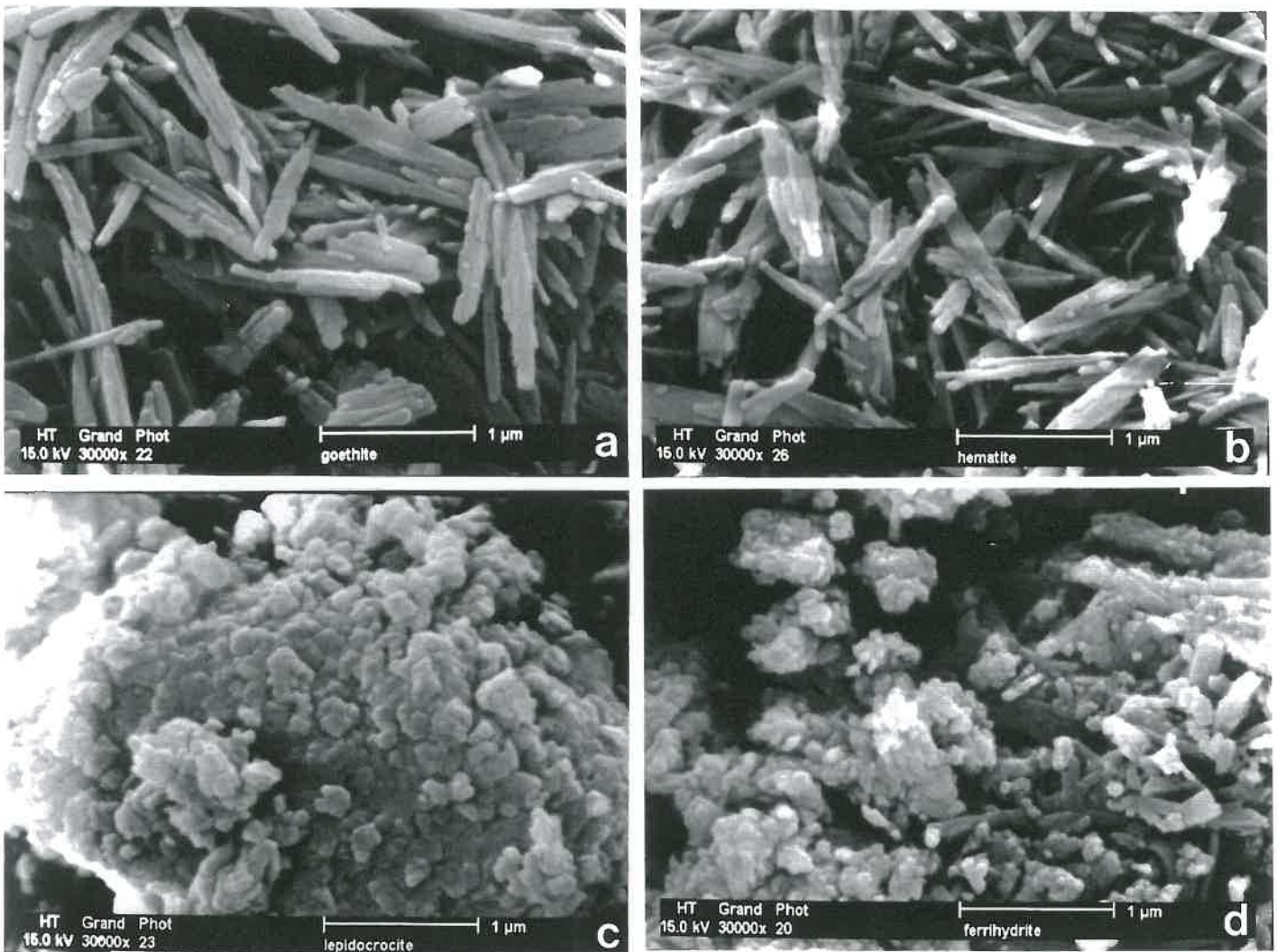


Figure IV.2 : Observations au M.E.B. des « oxydes » de synthèse.

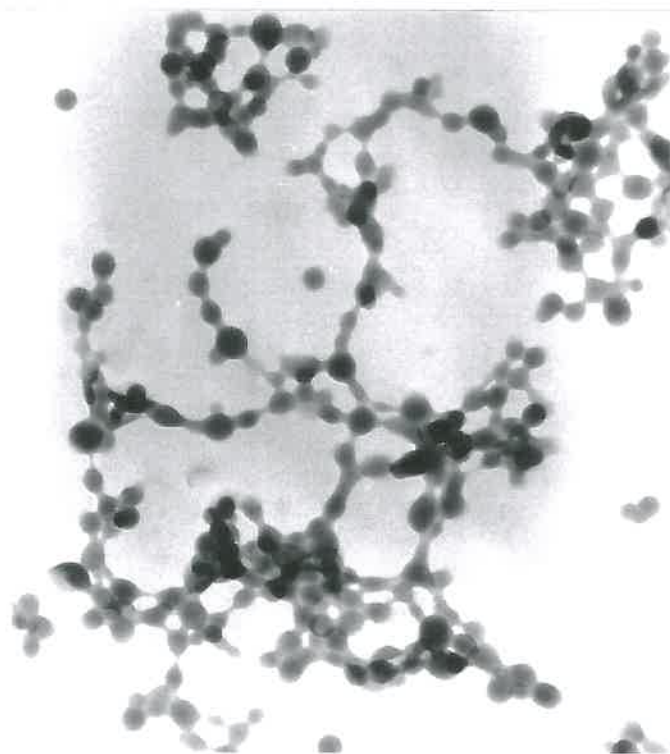


Figure IV.3 : Observations au M.E.T. (x 48 000) de l'échantillon de lépidocrocite synthétique.



Figure IV.4 : Diagramme de microdiffraction électronique de la lépidocrocite.

580°C que nous avons employée a seulement permis de modifier la composition chimique du minéral et l'arrangement interne des atomes. Par contre, elle a été insuffisante pour modifier la morphologie du cristal.

➤ La *surface spécifique* mesurée pour l'hématite est de  $28 \text{ m}^2/\text{g}$ . Pour 26 hématites synthétisées sous diverses conditions, TORRENT *et al* (1994) trouvent des valeurs de surface spécifique comprises entre 6 et  $138 \text{ m}^2/\text{g}$ . Elles sont mesurées à partir des isothermes d'adsorption d'eau à 20% d'humidité. Pour 14 hématites naturelles, ces auteurs obtiennent des surfaces spécifiques comprises entre 10 et  $36 \text{ m}^2/\text{g}$  mesurées à partir d'isothermes d'adsorption d'azote. La surface spécifique que l'on obtient pour notre hématite synthétique est donc dans la moyenne des valeurs classiques.

### 1.3: La lépidocrocite

➤ Sur le diagramme de *rayons X* de l'échantillon correspondant à la lépidocrocite (figure IV.1c), les raies de forte intensité caractéristiques de ce minéral sont identifiées mais les pics sont mal définis et larges. Il s'agit des raies (020), (021), (130) et (111) ayant respectivement comme valeurs de  $d$ : 0,627 nm, 0,3302 nm, 0,2477 nm et 0,237 nm. La largeur à mi-hauteur du pic de la raie (020) est de  $1,32^\circ$  en  $2\theta$ .

➤ Au *MEB* (figure IV.2c), la lépidocrocite se présente sous forme d'un matériau floconneux, composé de petites sphères agglomérées. On ne reconnaît pas les aiguilles bien individualisées comparables à celles obtenues par SCHWERTMANN et TAYLOR (1989). Les observations témoignent donc de la présence d'un minéral mal cristallisé.

➤ Des observations au *MET* (figure IV.3) confirment les informations précédentes. En effet, la lépidocrocite apparaît constituée de sphères disposées en chaînes et reliées entre elles par des ponts en forme de ménisque. De plus, une microdiffraction électronique sur cet échantillon a donné un diagramme de halos diffus ce qui est la preuve d'un taux de cristallisation faible (figure IV.4).

➤ La *surface spécifique* mesurée par la méthode BET pour la lépidocrocite est de  $180 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ . Cette valeur est plus élevée que celles indiquées par SCWHERTMANN et CORNELL (1991), soit  $70\text{-}80 \text{ m}^2/\text{g}$  pour des lépidocrocites synthétisées par oxydation d'un sel de fer II.

#### 1.4: La ferrihydrite

► Le diagramme de rayons X de la figure IV.1d révèle la présence d'un minéral mal cristallisé. Ce qui est le cas de la ferrihydrite. De plus, le large pic qui apparaît à  $42^\circ$  en  $2\theta$ , avec une valeur de  $d = 0,247$  nm, peut correspondre à la raie (100) de la ferrihydrite. D'après SCHWERTMANN et CORNELL (1991), une ferrihydrite synthétisée en milieu alcalin dans les mêmes conditions que les nôtres, présente deux très larges pics sur le diagramme de rayons X correspondant à des valeurs de  $d$  de 0,24 nm et 0,15 nm. Le pic à  $d = 0,24$  est bien présent sur le diagramme de diffraction X. La largeur du pic à mi-hauteur est de  $1,30^\circ$  en  $2\theta$ . Nous remarquons aussi la présence d'un pic à 0,419 nm, qui peut coïncider avec la raie (110) de la goethite.

► Les observations faites au MEB (figure IV.2d) sur l'échantillon de ferrihydrite, confirment les résultats obtenus aux rayons X. En effet, le minéral paraît mal cristallisé. Il se présente sous forme de sphères d'environ 100 nm de diamètre. Très localement, on peut observer des bâtonnets. Ces derniers peuvent correspondre à des petites cristallites de goethite ce qui expliquerait la présence du pic à 0,419 nm sur le diffractogramme de la ferrihydrite (figure IV.1d). Effectivement, SCHWERTMANN et MURAD (1983) montrent que dans des conditions de préparation proches de celles que nous avons utilisées, l'oxy-hydroxyde peut se former aux dépens de la ferrihydrite.

► La surface spécifique de la ferrihydrite est très élevée,  $242 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ . Cette valeur est très voisine de celle fournie par HANSEN *et al.* (1994), soit  $269 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  obtenue à partir des isothermes d'adsorption d'azote point par point (BET). D'après SCHWERTMANN et CORNELL (1991), des conditions de préparation analogues à notre protocole donnent des cristaux de ferrihydrite dont la surface spécifique varie entre 200 et  $300 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ .

## 2: Conclusion

► Tous ces résultats sont rassemblés dans le tableau IV.1. Nous rappelons les conditions de préparations des « oxydes » de synthèse mais aussi les résultats des analyses totales (élément fer). Nous indiquons également pour chaque échantillon, la largeur à mi-hauteur du pic de diffraction principal (WHH en  $^\circ 2\theta$ ) qui donne une estimation du degré de cristallinité. SCHULZE (1984) indique que pour des valeurs supérieures à 1 les « oxydes » sont mal cristallisés.



Tableau IV.1: Récapitulatif des différentes caractéristiques des échantillons de synthèse

| Caractéristiques  | Echantillons  |   |  |  |
|---|---|---|--|--|
|   | Goethite  | Hématite  | Lépidocrocite  | Ferrihydrite   |
| Préparation   | hydrolyse lente de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$               | goethite chauffée à 580°C   | oxydation lente de $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$     | mélange de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ et KOH |
| Diffraction X<br>raies caractéristiques<br>identifiées (d en nm)<br>par ordre d'intensité<br>décroissante | (110) - 0,420<br>(130) - 0,2698<br>(111) - 0,2454<br>(140) - 0,2589<br>(040) - 0,2257 | (104) - 0,2703<br>(110) - 0,2521<br>(012) - 3,691<br>(113) - 0,2208 | (020) - 0,638<br>(021) - 0,330<br>(130) - 0,247<br>(111) - 0,236 | (100) - 0,259<br>(111) - 0,247<br><br>(110) - 0,419 ⇒(Gt)              |
| Largeur des pics à<br>mi-hauteur ( $^{\circ}2\theta$ )  | 0,53  | 0,40  | 1,32   | 1,30   |
| morphologie<br>MEB  | aiguilles   | aiguilles   | amas irréguliers de<br>particules                                | amas de sphérules et<br>bâtonnets de goethite                          |
| morphologie<br>MET  | /   | /   | chaîne de sphères<br>de 0,1mm de<br>diamètre                     | /  |
| Surface spécifique<br>en $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$   | 63  | 28  | 180  | 242  |
| Analyse totale Fe en %<br>d'après l'annxe IV.1  | 56,26   | 62,84   | 53,86  | 50,75  |

Il faut émettre quelques réserves pour deux des minéraux, la lépidocrocite et l'hématite.

☞ Pour la lépidocrocite, la qualité du minéral synthétisé est médiocre. Ce minéral est généralement qualifié d'« oxyde » bien cristallisé. Malgré tout, nous avons choisi de conserver ce minéral ainsi synthétisé, car dans les sols hydromorphes, on admet généralement que les « oxydes » de fer sont souvent moins bien cristallisés que ceux développés dans les environnements non hydromorphes.

☞ L'hématite quant à elle, pose le problème d'être sous forme d'aiguilles et non de plaquettes hexagonales. Cette différence de morphologie peut avoir des implications sur le comportement du minéral vis à vis de la dissolution par un réactif chimique. De plus, elle a été obtenue avec des températures aberrantes pour les sols. Mais deux raisons nous ont conduits à conserver ce minéral tel quel. La première est que les expériences précédentes menées sur des « oxydes » bien cristallisés (JEANROY *et al.*, 1991; TROLARD *et al.*, 1995b) montrent l'inefficacité du réactif CB vis à vis de ce minéral. La seconde est que nous travaillons en milieu hydromorphe, sous climat tempéré et que dans ce type d'environnement, l'hématite d'origine pédogénétique est

absente ou résulte d'une pédogénèse plus ancienne. Alors, bien que l'hématite ait été synthétisée dans des conditions de température n'existant pas dans les sols et que son habitus soit différent de ce que l'on observe habituellement, sa qualité nous a semblé suffisante pour notre étude. Effectivement, d'après les remarques évoquées ci-dessus et dans le cadre de nos préoccupations, elle constitue un minéral secondaire par rapport aux trois autres « oxydes » de fer.

➤ La confrontation des différentes méthodes physiques employées pour caractériser les « oxydes » de fer synthétisés a donc permis de les séparer en deux familles. D'une part, nous distinguons les « oxydes » bien cristallisés. Il s'agit de la goethite et de l'hématite, bien identifiables sur les diagrammes de diffraction X et dont la morphologie est nette, en forme d'aiguilles. Ils se distinguent également par des valeurs de surfaces spécifiques faibles. D'autre part, la lépidocrocite et la ferrihydrite constituent l'ensemble des « oxydes » mal ou faiblement cristallisés. Ces deux espèces minérales sont caractérisées par des valeurs de surface spécifique élevées.

Les quatre échantillons de synthèse peuvent être classés par ordre de degré de cristallinité décroissant. Nous avons ainsi:

hématite=goethite >> lépidocrocite=ferrihydrite

## II. LES ECHANTILLONS NATURELS

Il s'agit des échantillons AR, GRG, GRB, PO, SO, BTO, LV et FE décrits dans le chapitre II. La description morphologique précédemment réalisée doit être maintenant complétée par des données concernant la composition chimique, minéralogique de ces différents traits.

### 1: Composition des échantillons bruts

#### 1.1: Composition minéralogique des échantillons oxydés

A partir des diagrammes de diffraction X (Annexe IV.2), nous avons pu identifier deux « oxydes » de fer présents dans nos échantillons.

- La goethite est présente dans tous les échantillons mais s'exprime de manière différente.
  - ☞ Dans les échantillons BTO et SO, la goethite est bien visible. Les pics sur les diagrammes de diffraction sont bien distincts. La goethite est donc bien cristallisée.
  - ☞ Dans les échantillons GRG et GRB, elle est également présente, mais pour l'échantillon GRB, les pics sont un peu moins nets que pour l'échantillon GRG. La goethite paraît ainsi mieux cristallisée dans l'échantillon GRG que dans l'échantillon GRB.
  - ☞ Dans les échantillons LV, PO et FE, les pics de la goethite sont présents sur les diagrammes de diffraction X mais ils sont mal exprimés. Cela signifie que dans ces échantillons la goethite se trouve à l'état de traces et qu'elle est mal cristallisée.

➤ La lépidocrocite est le second « oxyde » de fer identifié dans les échantillons mais elle n'existe pas dans tous.

- ☞ Dans les échantillons BTO et SO, la lépidocrocite est présente. Les pics sont bien exprimés. Il s'agit d'un minéral bien cristallisé.
- ☞ Dans les échantillons PO et GRG, la lépidocrocite ne semble présente qu'à l'état de traces.
- ☞ Dans les échantillons LV, GRB et FE, la lépidocrocite n'est pas identifiée.

⊖ Il apparaît donc que les échantillons BTO et SO renferment de la goethite et de la lépidocrocite et que ces minéraux sont bien cristallisés. L'échantillon GRG contient des traces de lépidocrocite et de la goethite bien cristallisée. Les échantillons LV, PO, GRB et FE renferment tous de la goethite vraisemblablement mal cristallisée, avec en plus des traces de lépidocrocite pour l'échantillon PO.

Les autres minéraux rencontrés dans nos échantillons sont le quartz, des feldspaths, des vermiculites et des kaolinites.

## 1.2: Identification des phases minérales présentes dans l'échantillon AR

Il s'agit d'une part d'identifier la présence éventuelle de minéraux ferrifères associés au fer II dans la matrice bleuâtre de l'arène réductique IICGo. D'autre part, nous souhaitons vérifier si l'oxydation du matériau réduit conduit à la formation de nouvelles espèces ferrifères oxydées.

### 1.2.1: Représentativité des échantillons ARO2 et ARN2

Dans les deux cas, nous avons réalisé trois prises de matière différentes et à chaque fois, un spectre de diffraction a été obtenu. Ainsi, qu'il s'agisse d'ARO2 ou d'ARN2, nous possédons trois spectres acquis dans des conditions expérimentales comparables.

☞ Pour les échantillons réduits préservés de l'oxydation, la comparaison des diagrammes montre qu'ils sont parfaitement superposables. Chaque spectre correspondant à l'échantillon ARN2 est bien représentatif.

☞ Pour les échantillons ayant subi une oxydation, ARO2, les diagrammes sont moins superposables et la diffraction différentielle laisse apparaître quelques différences pour certains pics.

### 1.2.2: Analyse des spectres de diffraction des échantillons ARO2 et ARN2

D'une manière générale, les minéraux paraissent mieux cristallisés dans les échantillons ARO2 que dans les échantillons ARN2 (annexe IV.2c).

➤ Dans les échantillons ARN2, aucun « oxyde » de fer n'a été identifié, ni aucune autre forme pouvant être assimilée aux « rouilles vertes » décrites par TAYLOR et McKENSIE (1980). Même si l'on travaille sous azote, et en supposant que cette phase existe réellement dans le milieu, il est peu probable que l'on puisse l'observer de cette manière. Et cela pour deux raisons.

☞ La première raison est que l'identification d'une telle phase en présence d'autres espèces cristallisées est rendue difficile, d'autant plus que les concentrations sont probablement faibles.

☞ La seconde raison est que les spectres de référence de ces minéraux métastables sont très variables et dépendent principalement de la nature des anions compensateurs.

➤ Dans les échantillons ARO2, certains pics pouvant correspondre à la lépidocrocite et à la goethite sont détectés mais ils sont mal exprimés et ne constituent pas des preuves suffisantes pour confirmer ou non la présence de ces deux minéraux dans l'échantillon.

### 1.2.3: Diffraction différentielle entre les échantillons ARO2 et ARN2

La diffraction différentielle des rayons X appliquée sur les échantillons réduits ayant subi l'oxydation (ARO2) et les échantillons réduits non oxydés (ARN2) (figure IV.5), conforte ce qui avait été pressenti sur les diagrammes des échantillons ARO2, à savoir la présence de lépidocrocite et de goethite dans ces échantillons. Pour la lépidocrocite, une grande majorité des pics de diffraction la caractérisant sont observables. Malheureusement, en raison d'une valeur d'angle initiale trop élevée, nous n'avons pas le pic de la raie principale à 0,627 nm. S'il ne s'agit d'une certitude, de fortes présomptions tendent à penser que ce minéral existe bien dans le milieu. Quant à la goethite, sa présence est également remarquée, mais cela est moins net que pour la lépidocrocite.

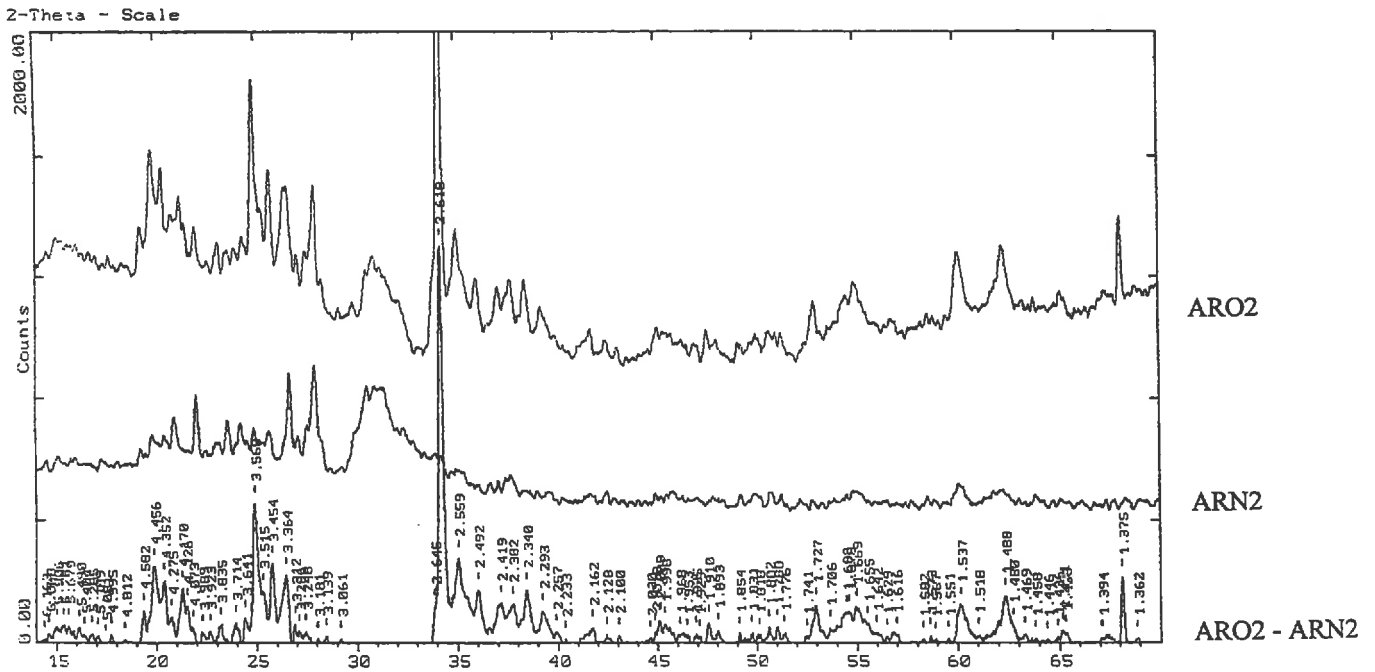


Figure IV.5 : Diffraction différentielle des rayons X appliquée entre les échantillons ARO2 et ARN2

### 1.3: Autres caractéristiques

L'ensemble des données recueillies est donné dans le tableau IV.2. Il s'agit notamment:

- ☞ de la nature minéralogique des « oxydes » de fer déterminée par la diffraction des rayons X (cf. § 1.1);
- ☞ des teneurs en fer total déduites des analyses totales données dans l'annexe IV.1;
- ☞ des analyses de carbone et azote organiques.

Il faut préciser que dans le tableau IV.2 nous ferons une distinction entre les deux échantillons ARN2 et ARO2 qui correspondent d'une part à l'échantillon AR conservé sous azote et d'autre part à l'échantillon AR laissé en contact avec l'oxygène de l'air. La séparation entre les deux est ici indispensable notamment pour la teneur en fer total. Les diagrammes de diffraction sont étudiés dans le paragraphe suivant (§ 2.II).

Tableau IV.2: Composition minéralogique, chimique et taux de matière organique dans les échantillons naturels bruts.

| Echantillons     | composition minéralogique des « oxydes » de fer (DRX)           | Analyse totale Fe en ‰ | Teneur en C g/kg | Teneur en N g/kg |
|------------------|---|------------------------|------------------|------------------|
| LV               | goethite mal cristallisée, en traces                            | 19,90                  | 18,7             | 2,01             |
| BTO              | goethite bien cristallisée<br>lépidocrocite                     | 44,24                  | 2,9              | 0,34             |
| SO               | goethite bien cristallisée<br>lépidocrocite                     | 55,88                  | 4,2              | 0,26             |
| PO               | goethite et lépidocrocite en traces - minéraux mal cristallisés | 92,25                  | 3,8              | 0,34             |
| GRG              | goethite<br>lépidocrocite en traces                             | 71,41                  |                  |                  |
| GRB              | goethite  | 57,70                  |                  |                  |
| ARN2             | aucun « oxyde » de fer identifié                                | 40,98                  | 2,9              | 0,28             |
| ARO <sub>2</sub> | goethite et lépidocrocite : éventuellement                      | 43,01                  | 3,2              | 0,28             |
| FE               | goethite en traces et mal cristallisée                          | 56,60                  | 3,2              | 0,28             |

## 2: Conclusion

➤ Les deux « oxydes » de fer observés dans les échantillons naturels à caractère rédoxique sont la goethite et la lépidocrocite. Ils s'expriment différemment en fonction des échantillons.

☞ La lépidocrocite est présente dans les échantillons LV, BTO, PO et avec de fortes présomptions dans l'échantillon ARO2. Sur les diagrammes de diffraction, les pics sont mal exprimés ce qui nous laisse penser que la lépidocrocite est à l'état de traces dans les échantillons et est mal cristallisée.

☞ La goethite se trouve à l'état de trace et mal cristallisée dans les échantillons LV, PO et éventuellement ARO2. En revanche, dans les échantillons BTO et SO, elle est plus abondante et mieux cristallisée; ceci est moins net pour les échantillons GRG et GRB.

➤ L'utilisation de la diffraction différentielle des rayons X appliquée sur les échantillons à caractère réducteur ayant subi ou non une oxydation, est une méthode originale et utile pour mettre en évidence les composés ferriques susceptibles de se former suite à l'oxydation du ferII, en l'occurrence ici, la lépidocrocite et la ferrihydrite.

# Chapitre V: Caractérisation micromorphologique

## I: DESCRIPTION GENERALE DES LAMES MINCES

Pour la description micromorphologique, le vocabulaire employé est celui proposé par BULLOCK *et al.* (1985); la traduction est celle de STOOPS (1986). Dans ce paragraphe, nous allons décrire successivement les horizons en précisant à chaque fois les traits pédologiques associés au fer identifiés au microscope optique polarisant.

### 1: L'arène sablo-argileuse, IICGo

Sur le terrain, nous avons distingué dans cet horizon trois « sous-horizons », l'arène réductique à matrice bleuâtre, l'arène réductrice à matrice blanchâtre et les poches ocres localisées au sommet de cette dernière. Une lame mince a été confectionnée dans chacun d'eux. Bien que macroscopiquement ils soient différents, ces « sous-horizons » présentent à l'échelle microscopique des caractères généraux très comparables. Leur description générale sera donc présentée en commun au sein d'un même paragraphe. En revanche, nous traiterons séparément les divers traits pédologiques associés au fer identifiés dans chacun de ces « sous-horizons ».

#### 1.1: Description micromorphologique de l'horizon

La structure de l'arène sablo-argileuse dans son ensemble est massive. La porosité totale est estimée à 10%. Cette estimation est réalisée à l'aide d'une charte (BULLOCK *et al.*, 1985) fondée sur des critères visuels. Ceci concerne l'ensemble des pourcentages qui vont être proposés par la



suite. Le rapport g/f (éléments grossiers/éléments fins) est de 40/60. Soulignons que dans l'arène réductique à matrice blanchâtre, ce rapport g/f augmente et devient 60/40. Sur l'ensemble de l'arène, la fraction grossière est constituée essentiellement par des éléments de la taille des sables et des graviers. Il s'agit de feldspaths potassiques, de plagioclases, de quartz et de micas. La fraction de la taille des sables fins est dominée par des micas noyés dans un plasma argileux. La fraction fine est de couleur brune, peu hyaline et possède une forte biréfringence en lumière polarisée. Le motif de biréfringence de la masse basale est à striations entrecroisées, localement granostré ou porostré. La distribution relative g/f est porphyrique lâche.

## 1.2: Expressions morphologiques du fer

### 1.2.1: Arène réductique à matrice bleuâtre

Deux grands types d'expressions du fer ont été individualisées.

#### *a: Imprégnations fines en bordure de la porosité racinaire et héritée, AR-HRB*

Ce trait occupe 5% de la surface de la lame.

Il s'agit d'hypo-revêtements, trait pédologique amorphe et d'imprégnation. Leur épaisseur est d'environ 100  $\mu\text{m}$  (photo V.1). Ils sont brun-jaune en lumière naturelle et polarisent dans les rouge-orangé ponctués de jaune. Le contraste de couleur avec la matrice est net. Le degré d'imprégnation est modéré à fort. Les limites avec la matrice sont diffuses (photo V.2) et la couleur s'éclaircit en direction de la matrice. Elle devient jaune clair. En bordure du vide, ce trait prend un aspect de gel jaune avec présence de sphérules plus brunâtres qui ont un relief plus élevé (photo V.3). Ces hypo-revêtements sont localisés autour de pores tubulaires ou de conduits racinaires plus ou moins fins, mais qui demeurent classés dans la macroporosité. La taille des pores concernés est très variable, entre 0,1 et 1,5 mm. Ces imprégnations soulignent ainsi la paroi des pores de manière significative, soit 60% des pores.

A proximité de ces imprégnations, on note la présence de filaments (photo V.4).

*b: Gaines rouille localisées autour de conduits racinaires, AR-GRB*

Ce trait occupe 2% de la surface de la lame.

Ce sont des hypo-revêtements, traits pédologiques d'imprégnation, formés autour de conduits racinaires dont le diamètre varie entre 1 et 1,5 mm (photo V.5). Ils se caractérisent par un liseré foncé de couleur brun-rouge en lumière naturelle et de 0,3 mm d'épaisseur en moyenne. Les teintes de polarisation sont rouge sombre ponctuées de jaune. Le contraste avec la matrice est net. Le degré d'imprégnation est fort. La limite de ce liseré avec la matrice peut être nette et irrégulière (particules limoneuses ou sableuses à cheval sur la limite) ou progressive. Dans ce cas, la zone de transition est de couleur jaune clair et présente un faible degré d'imprégnation. La limite du liseré avec le vide se caractérise par un matériau à l'aspect de gel et présentant un fort relief. Mais elle est souvent soulignée par la présence de tissus végétaux (photo V.6) qui sont eux aussi imprégnés. L'aspect foncé du liseré semble d'autant plus marqué que le tissu végétal est présent et «fossilisé» par le fer. Dans le cas où le tissu végétal est peu ou pas imprégné et/ou quasiment détruit, le revêtement devient plutôt brun-jaunâtre et le degré d'imprégnation diminue.

Dans le cas où le degré d'imprégnation est faible à modéré, le revêtement a un aspect sphérolé assez net. Quand le degré d'imprégnation est fort, l'identification de sphérules est possible soit au contact des vides, soit au contact des grains (photos V.7 et V.8). Dans ce dernier cas, les sphérules peuvent venir imprégner les plans d'altération du minéral (feldspath) et souligner la morphologie réticulée.

Localement, on peut observer des filaments, des éléments en forme d'aiguille et des chaînettes de sphérules (photos V.9 et V.10).

1.2.2: Arène réductique à matrice blanchâtre

*Gaines rouille localisées autour de conduits racinaires, AR-GRG*

Ce trait pédologique occupe 5 % de la surface de la lame.

Il s'agit d'hypo-revêtements, trait pédologique amorphe et d'imprégnation, développés autour de conduits racinaires dont le diamètre varie en général entre 1 et 2 mm (photo V.11). Si ce trait est systématiquement associé à un conduit racinaire, la réciproque n'est pas vraie. Leur épaisseur s'étend

## Planche V.1

photo V.1: Imprégnations fines en bordure d'un pore (AR-HRB) dans l'arène réductique à matrice bleuâtre.

photo V.2: Imprégnations fines dans l'arène réductique à matrice bleuâtre. Cet hypo-revêtement constitue un trait pédologique amorphe d'imprégnation - limites diffuses avec la matrice.

photo V.3: Présence de sphérules brunâtres à fort relief correspondant à la limite entre les imprégnations fines dans l'arène réductique à matrice bleuâtre et le vide.

photo V.4: Présence de filaments (flèche) à proximité des imprégnations fines dans l'arène réductique à matrice bleuâtre.

photo V.5: Gaines rouille localisées autour d'un conduit racinaire (AR-GRB) dans l'arène réductique à matrice bleuâtre.

photo V.6: Présence de tissus végétaux imprégnés par le fer en bordure d'un pore, en contact avec une gaine rouille dans l'arène à matrice bleuâtre.

photo V.7: Identification de spérules au contact d'un grain au sein d'une gaine rouille présentant un fort degré d'imprégnation dans l'arène réductique.

photo V.8: Présence de sphérules en bordure d'un vide, en contact d'une gaine rouille à fort degré d'imprégnation dans l'arène réductique à matrice bleuâtre.

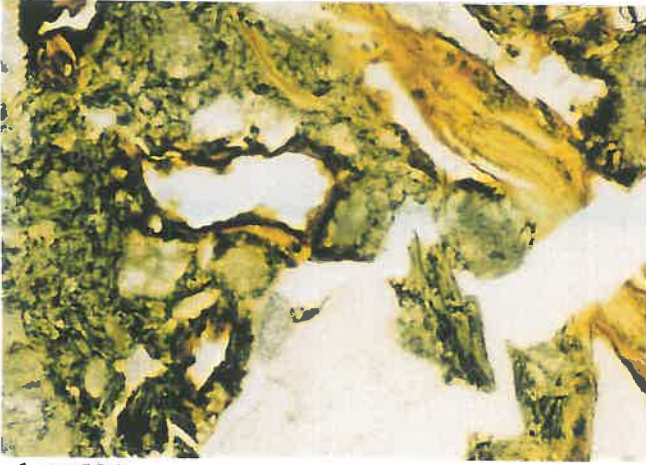


photo V.1

500 $\mu$ m

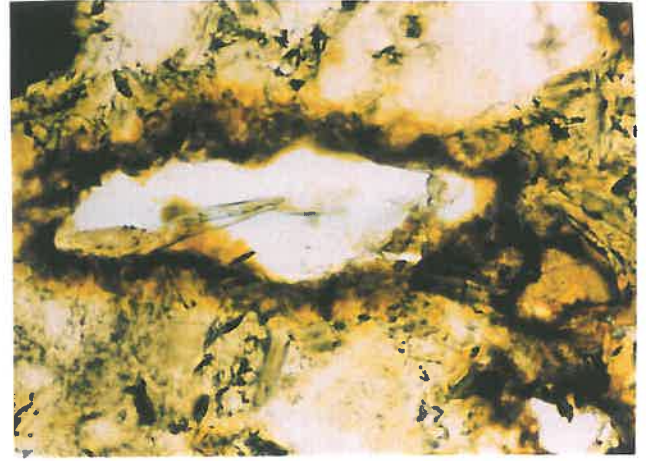


photo V.2

100 $\mu$ m

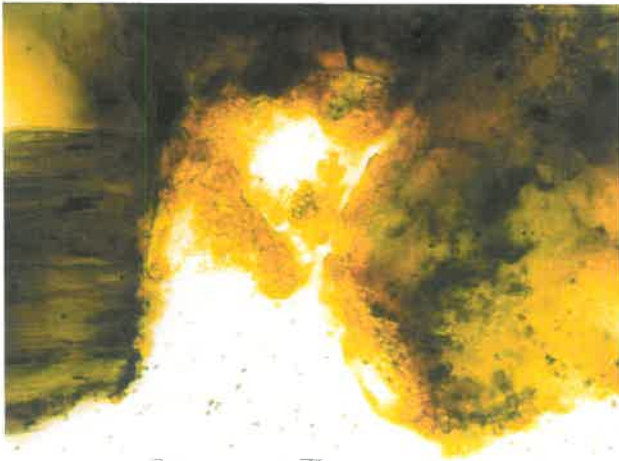


photo V.3

50 $\mu$ m



photo V.4

50 $\mu$ m



photo V.5

500 $\mu$ m

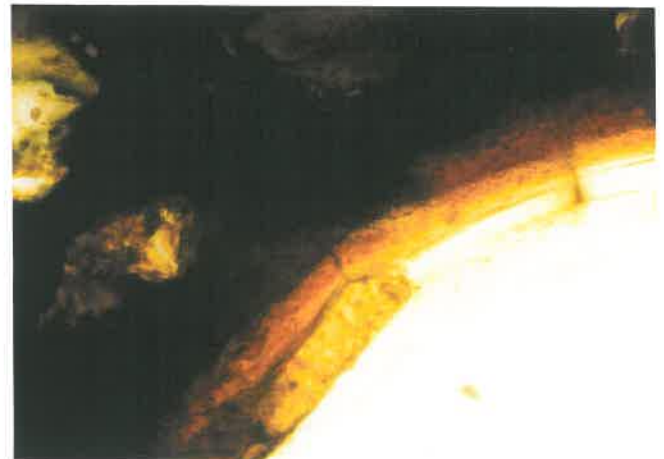


photo V.6

50 $\mu$ m



photo V.7



photo V.8

## **Planche V.2**

photo V.9 et photo V.10: Présence de filaments (flèche), d'éléments en forme d'aiguille et de chainettes de sphérules au sein d'une gaine rouille (AR-GRB) localisée autour d'un conduit racinaire dans l'arène réductique à matrice bleuâtre.

photo V.11: Gaine rouille localisée autour d'un conduit racinaire dans l'arène réductique à matrice blanchâtre.

photo V.12: Limite franche de la gaine rouille au contact du vide (en bas à droite).

photo V.13: Au sein d'une gaine rouille identifiée dans l'arène à matrice blanchâtre, l'imprégnation de la matrice par le fer se traduit par des plages jaune orangé, ponctuées de spérules brunes.

photo V.14: Présence de sphérules dans une fissure, au sein d'un minéral localisé dans les poches ocres.

photo V.15: Liseré foncé brun-rougeâtre correspondant à une gaine rouille associée à un conduit racinaire (PO-GR) identifié dans les poches ocres.

photo V.16: La limite avec la matrice du liseré foncé rougeâtre dans les gaines rouille des poches ocres se traduit par une zone imprégnée de fer de couleur brun-jaune.



photo V.9 50µm



photo V.10 50µm



photo V.11 500µm

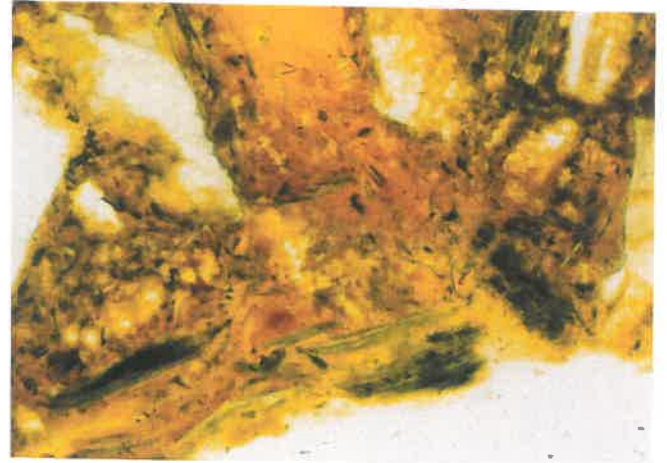


photo V.12 100µm

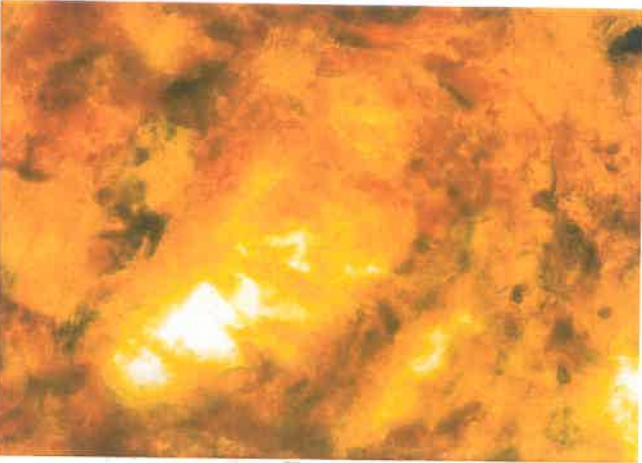


photo V.13 50µm

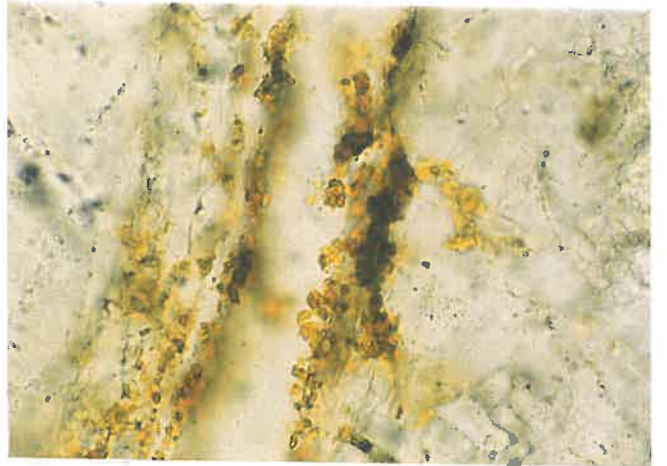


photo V.14 50µm

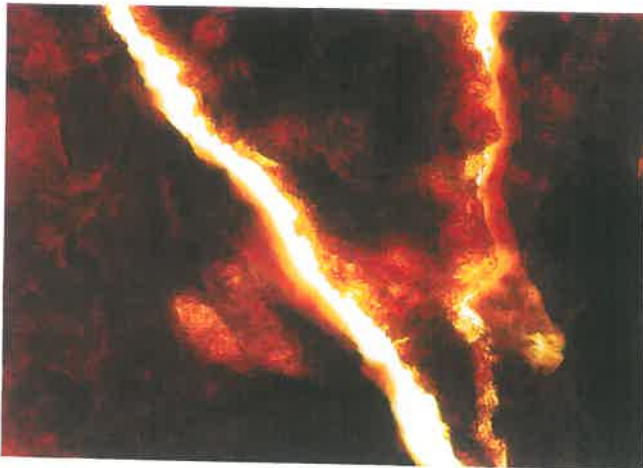


photo V.15 50µm

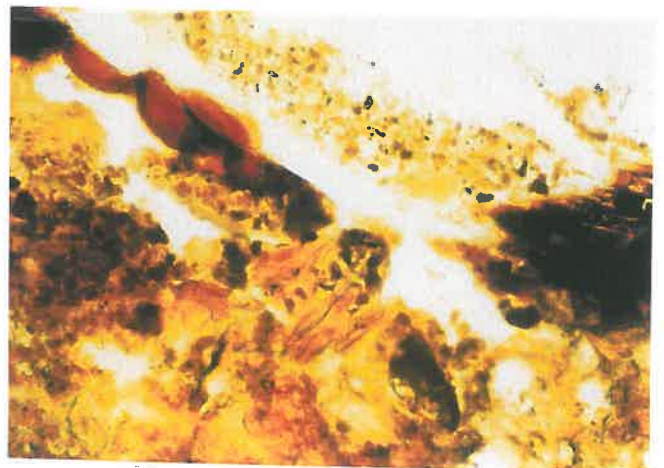


photo V.16 100µm

de 2 à 5 mm à partir du conduit racinaire. En lumière naturelle, la couleur est jaune orangé, localement brune. En lumière polarisée, les teintes sont vives avec des ponctuations jaune-orange. Le contraste est fort. Le degré d'imprégnation est modéré. La limite avec la matrice est diffuse. La limite est assez franche avec le pore (photo V.12) mais localement elle peut être diffuse. On observe alors un gel jaune clair. Les tissus végétaux résiduels qui bordent ces conduits sont peu imprégnés par le fer. Ils présentent une coloration lie de vin liée à la présence de tanins (VAN VLIET-LANOË, Com. pers.). Dans la matrice imprégnée, on note la présence de plages assez homogènes, amorphes, jaune à légèrement orangé présentant des sphérules brunes superposées (photo V.13).

### 1.2.3: Les poches ocres

#### *a: Le fer diffus dans la masse, PO-FD*

Cette expression du fer représente 50% de la surface de la lame.

C'est un trait pédologique amorphe et d'imprégnation qui se manifeste en plages diffuses dans la matrice. En lumière naturelle, la couleur est brun-jaunâtre. En lumière polarisée, la couleur est brune localement ponctuée de jaune ou orange. Le motif de biréfringence est indifférencié. Ces taches sont constituées de petits amas dont le diamètre moyen est de 30  $\mu\text{m}$ , qui eux-mêmes semblent composés de sphérules plus petites (photo V.14). Ceci est visible au contact de grains ou dans les fissures au sein des minéraux. Les amas sont en recouvrement sur la matrice. Le degré d'imprégnation est fort. Le contraste est net. Les limites avec la matrice sont diffuses.

#### *b: Les gaines rouille associées aux conduits racinaires, PO-GR*

Ces gaines rouille occupent 4 à 5% de la surface de la lame.

Il s'agit d'hypo-revêtements, trait pédologique amorphe et d'imprégnation. Ils ont une épaisseur variant de 1 à 2 mm et sont caractérisés par la présence d'un liseré foncé épais de 0,5 à 1 mm qui se distingue bien par sa couleur. En lumière naturelle, ce liseré foncé est brun-rougeâtre et polarise dans les rouges sombres (photo V.15), localement ponctué de jaune. Le motif de biréfringence est indifférencié. Le degré d'imprégnation est fort. Le contraste avec la matrice est élevé. En limite avec la matrice, le liseré est bordé par une zone toujours imprégnée de fer mais plus

claire (photo V.16). En lumière naturelle, elle est brun-jaune et non plus rouge et montre en lumière polarisée des ponctuations jaune-oranges. Dans cette zone, l'imprégnation se présente sous forme de petites sphérules superposées (50  $\mu\text{m}$  de diamètre). Puis progressivement les sphérules deviennent moins nombreuses et plus clairsemées sur la matrice. La limite avec le vide est diffuse. Le rouge vire au jaune et le relief augmente. Cette limite est soulignée par un aspect grumeleux mais fin du matériau.

La bordure de ces pores correspondant aux conduits racinaires est marquée par la présence de résidus de tissus végétaux. Ces derniers sont également imprégnés par le fer. Ils sont brun-rouges en lumière naturelle et isotropes en lumière polarisée. Si dans de nombreux exemples les cellules des tissus sont totalement colmatées par le fer, presque «fossilisées», nous observons aussi fréquemment la présence d'amas plus ou moins arrondis souvent associés à des structures en aiguille ou tubulaires d'environ 2  $\mu\text{m}$  de diamètre (photos V.17 et V.18). Localement, on identifie d'autres éléments arrondis mais qui sont caractérisés cette fois par une bordure double (photo V.19).

Maintenant, nous revenons à la description du liseré proprement dit. D'une manière générale, il apparaît constitué d'un matériau amorphe, très coloré, masquant fortement la matrice sous-jacente. Mais dès que l'on se trouve en contact d'un grain ou sur un vide, on constate que le matériau est en réalité constitué d'un assemblage de petites sphérules amorphes, agglomérées et souvent associées pour donner des structures en aiguille ou des chaînettes. On retrouve localement des éléments arrondis dont le pourtour est souligné par un halo plus foncé (photo V.20).

#### 1.2.4: Bilan des différentes expressions du fer identifiées dans l'arène IICGo

➤ Dans ces trois «sous-horizons», trois expressions du fer ont été retenues:

- ☞ Les gaines rouille localisées autour des conduits racinaires, au sein de la matrice bleuâtre (**AR-GRB**), blanchâtre (**AR-GRG**) et dans les poches ocres (**PO-GR**);
- ☞ Les imprégnations fines localisées autour de la porosité active, au sein de l'arène à matrice bleuâtre (**AR-HRB**);
- ☞ Le fer diffus dans la masse dans les poches ocres au sommet de l'arène (**PO-FD**).



➤ Les diverses caractéristiques des gaines rouille identifiées dans les différents « sous-horizons » sont rappelées dans le tableau V.1. Elles se distinguent par leur épaisseur, leur couleur et leur degré d'imprégnation. En revanche, dans tous les cas, le fer qui imprègne la matrice se présente sous forme d'amas de gel « moutonneux » qui semble être constitué d'un assemblage de sphérules. Ces dernières sont principalement visibles en bordure des vides ou des grains. Notons le plus faible degré d'imprégnation du fer des gaines rouille développées dans l'arène réductique à matrice blanchâtre par rapport au deux autres. Ce qu'il faut également retenir ici est la relation constante qui existe entre la couleur brun-rougeâtre et l'imprégnation des tissus végétaux résiduels par le fer. Dans tous les cas, les gaines rouille sont isolées dans la lame mince et peu abondantes.

➤ Les imprégnations fines en bordure des pores dans l'arène à matrice bleuâtre ne sont pas considérées comme des gaines rouille, d'une part parce qu'elles ne sont pas systématiquement associées à des conduits racinaires, et d'autre part car elles sont très peu épaisses. Toutefois, comme pour les gaines rouille, le fer se présente sous forme d'un matériau composé de sphérules et ces imprégnations fines présentent, de ce point de vue là, des analogies avec les gaines rouilles à degré d'imprégnation modéré de l'arène à matrice bleuâtre. Contrairement aux gaines rouille, les imprégnations fines sont plus abondantes en nombre dans la lame, même si en surface cela reste relativement faible.

## **2: L'horizon structural rédoxique, IISg**

### **2.1: Description micromorphologique de l'horizon**

La structure est polyédrique nette. Les polyèdres varient entre 400  $\mu\text{m}$  et 3 mm. L'espace poral est constitué essentiellement par de fines fissures qui délimitent des agrégats polyédriques à bords concordants. La porosité totale est estimée à 15%. Le rapport g/f est de 40/60. La fraction grossière est composée de quartz polycristallins et de feldspaths séricitisés. Les micas sont dans la fraction limons fins. La fraction fine est constituée essentiellement de plasma argileux de couleur jaune ocre ou brune en LN et de limons fins. Elle polarise dans les jaunes à jaune-gris du premier ordre. Le motif de biréfringence de la masse basale est à striations entrecroisées, localement granostrié et porostrié.

Tableau V.1: Caractéristiques des gaines rouille localisées autour des conduits racinaires identifiées dans les trois «sous-volumes» de l'arène IICGo.

| Caractéristiques               | Gaines rouille  |   |   |
|--------------------------------|---|---|---|
|                                | AR-GRB  | AR-GRG  | PO-GR   |
| MORPHOLOGIE                    | liseré foncé  | hypo-revêtement diffus  | liseré foncé bordé d'une zone plus claire   |
| EPAISSEUR                      | 0,3 mm  | 2 à 5 mm  | liseré: 0,5 à 1 mm<br>zone claire: 0,5 mm   |
| COULEUR (LN)                   | brun-jaunâtre à brun-rouge  | jaune-orangé, localement brun   | liseré: brun-rougeâtre<br>zone claire: Brun-jaunâtre  |
| DEGRE D'IMPREGNATION           | brun-rouge = fort<br>brun-jaunâtre = modéré   | modéré  | très fort à fort  |
| LIMITE AVEC LA MATRICE         | diffuse mais sur une faible épaisseur. présence de petites sphérules brun-jaunâtre dispersées. transition nette d'un point de vue de la couleur | diffuse   | diffuse   |
| LIMITE AVEC LE VIDE            | augmentation du relief  | franche ou localement diffuse (gel jaune clair)   | diffuse<br>augmentation du relief<br>plaquettes de gel amorphe jaune clair aux limites polygonales  |
| MORPHOLOGIE DE L'IMPREGNATION  | amas de gel "moutonneux", aspect sphérulé fin et net en contact des pores ou sur les grains   | amas de gel "moutonneux", aspect sphérulé assez grossier en contact des pores et sur les grains | amas de gel "moutonneux", aspect sphérulé fin et net en contact des pores et sur les grains.<br>présence de sphérules, structure en aiguilles ou en chaînettes et de sphères à bordure double |
| ASPECT DES TISSUS VEGETAUX     | non imprégnés ou imprégnés par le fer   | non imprégnés ou très rarement imprégnés  | imprégnés   |
| TYPE D'IMPREGNATION DES TISSUS | remplissage complet des cellules, rougeâtre   | remplissage partiel des cellules, rougeâtre   | remplissage complet des cellules, rougeâtre<br>présence de sphères rouge-orange déformées associées à des structures en aiguilles ou tubulaires   |

## 2.2: Expressions morphologiques du fer

### 2.2.1: Fer diffus dans la masse, S-FD

Les informations recueillies ici proviennent de lames minces effectuées à partir d'échantillons issus d'une parcelle adjacente et non de la fosse A.

Ces taches occupent à peu près 60% de la surface de la lame.

Il s'agit d'un trait pédologique amorphe, d'imprégnation, se présentant sous forme de taches diffuses non associées aux conduits racinaires (photo V.21). La surface de ces plages n'excède pas le  $\text{cm}^2$ . La couleur en lumière naturelle est jaune clair et les teintes de polarisation sont jaune-gris du premier ordre. Les limites sont diffuses. Le contraste avec la masse basale est peu marqué et le degré d'imprégnation est faible. Le motif de biréfringence est granostrié. Localement, l'imprégnation présente un aspect sphérulé mais il reste peu net.

## 3: L'horizon illuvial rédoxique et dégradé, BTgd

### 3.1: Description micromorphologique de l'horizon

La structure est polyédrique grossière. L'espace poral se traduit par des chenaux et des cavités ainsi que par un réseau de fissures délimitant les agrégats polyédriques. La porosité totale est estimée à 15%. On distingue deux assemblages matriciels.

➤ Un assemblage dense occupe 60% de l'horizon. Le rapport g/f est de 60/40. La fraction grossière comme la fraction limoneuse est constituée de quartz, feldspaths potassiques et de micas. La fraction fine a une couleur brun-jaunâtre à brun-rougeâtre, peu hyaline et tachetée de noir. Elle est biréfringente. La distribution relative g/f est porphyrique. Le motif de biréfringence de la masse basale est en taches isolées.

➤ Un assemblage clair occupe 40% de l'horizon. Le rapport g/f est estimé à 90/10. La fraction grossière est constituée d'un limon quartzeux avec quelques micas. La fraction fine est peu abondante, brune, hyaline et faiblement biréfringente. La distribution relative g/f est de type monique.

### **3.2: Expressions morphologiques du fer**

#### **3.2.1: Fer diffus dans la masse, BT-FD**

Ce trait occupe 40% de la surface de la lame.

Ce trait pédologique est de type amorphe, d'imprégnation. Il s'agit de taches diffuses dont la surface n'excède pas 1 cm<sup>2</sup>. En lumière naturelle, la couleur est jaune-verdâtre avec localement des ponctuations brunes (photo V.22). Les teintes de polarisation sont jaune à brun-jaunâtre. Le contraste du fer diffus avec la matrice est modéré. Le degré d'imprégnation est modéré. On observe parfois des plages jaunes homogènes présentant un aspect poussiéreux. Le motif de biréfringence de la masse basale est indifférencié, localement granostrié et porostrié. Les limites avec la matrice sont diffuses. En bordure des minéraux, les précipitations du fer prennent un aspect granuleux.

### **4: L'horizon éluvial albique, Ea**

Sa structure est massive. Une porosité de chenaux et de cavités se développe localement et est estimée à moins de 5% de l'horizon. Le rapport g/f est de 95/5. La fraction grossière est un limon quartzeux avec quelques sables grossiers. La fraction fine est jaune pâle, très hyaline, à faible biréfringence. La distribution relative g/f est de type monique et localement porphyrique. Localement, des concentrations ferriques aux limites diffuses sont présentes.

A cette échelle d'observation, aucun trait significatif n'a été retenu.

### **5: L'horizon organo-minéral rédoxique, Lg**

#### **5.1: Description micromorphologique de l'horizon**

Sa structure est grumeleuse, associée à une structure polyédrique. La porosité totale est estimée à 20-30% de l'horizon. Le rapport g/f est estimé à 60/40. La fraction grossière est composée de limons et de sables essentiellement quartzeux. La fraction fine est brun sombre et peu biréfringente. Le motif de biréfringence de la masse basale est en taches isolées.

## **Planche V.3**

photo V.17 et photo V.18: Résidus de tissus végétaux imprégnés par le fer. Présence d'amas subarrondis associés à des structures en aiguille (gainnes rouille associées à des conduits racinaires dans les poches ocres).

photos V.19: Eléments subarrondis à bordure double localisés au sein de résidus végétaux (dans les poches ocres).

photo V.20: Liseré foncé dans les gainnes rouille des poches ocres constitué par un matériau amorphe composé de spérules agglomérées. Localement, présence d'éléments arrondis bordés d'une zone plus foncée (flèche).

photo V.21: Taches de fer diffus dans l'horizon IISg. Le degré d'imprégnation est faible.

photo V.22: Taches de fer diffus dans l'horizon BTgd. Couleur jaune-verdâtre avec localement des ponctuations brunes.

photo V.23: Taches centimétriques de fer diffus de couleur brun foncé dans l'horizon pétroferrique FEm. Limite diffuse avec la matrice.

photo V.24: Hypo-revêtement noir dans l'horizon pétroferrique FEm.



photo V.17 50μm

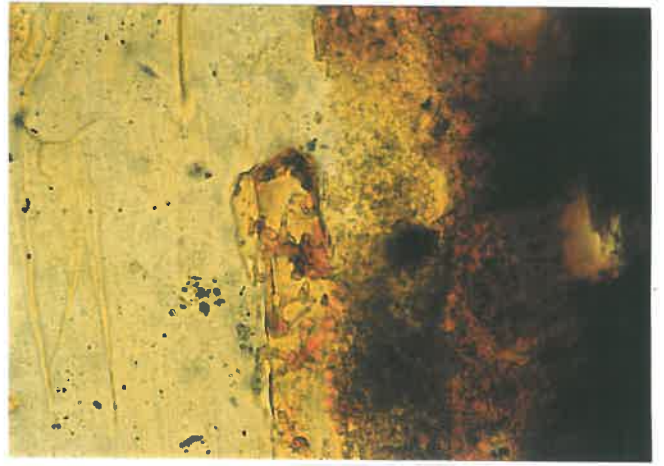


photo V.18 50μm



photo V.19 50μm

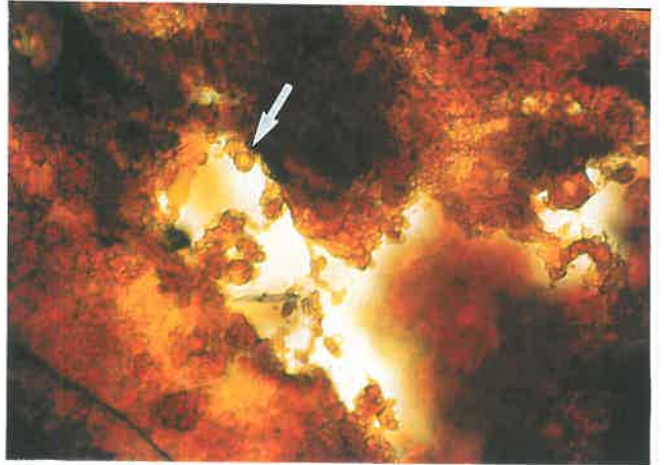


photo V.20 50μm

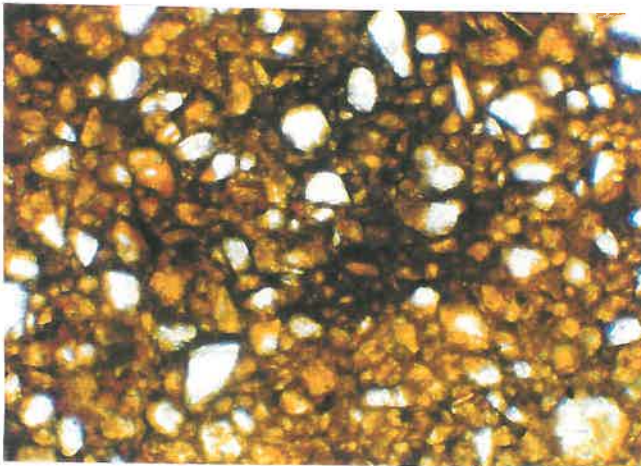


photo V.21 100μm

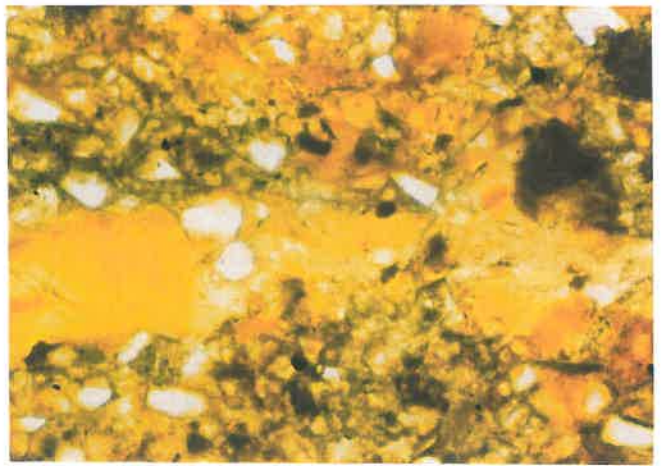


photo V.22 100μm

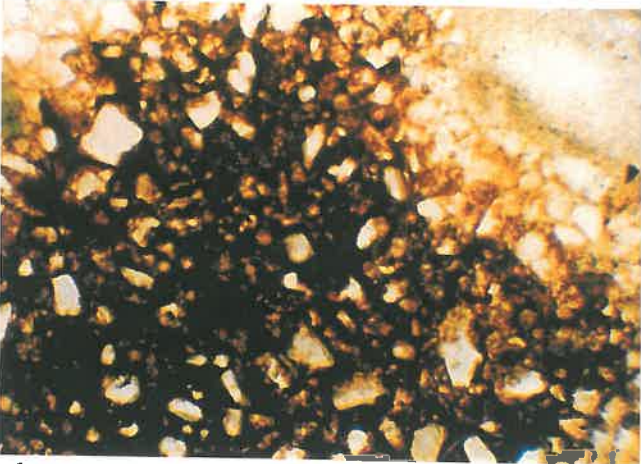


photo V.23 100μm

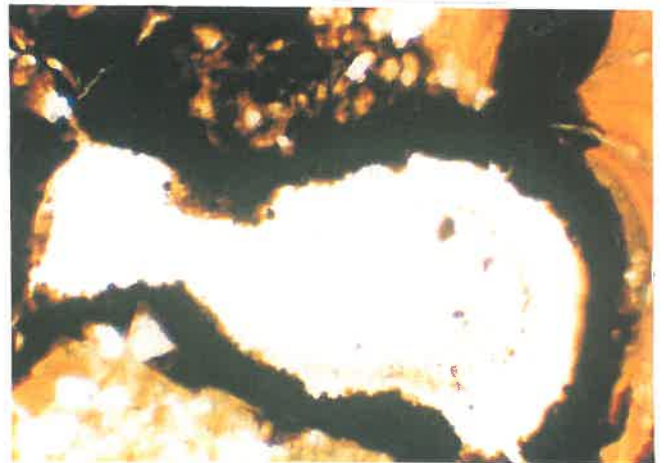


photo V.24 100μm

## 5.2: Expressions morphologiques du fer

### 5.2.1: Les quasi et hypo-revêtements. L-QHR

Ils occupent 1% de la surface de la lame.

Il s'agit de traits pédologiques amorphes et d'imprégnation associés à la porosité tubulaire. Les quasi-revêtements se distinguent des hypo-revêtements par la présence d'une zone déferrifiée entre la zone imprégnée et la bordure du pore. Dans les deux cas, ces traits pédologiques sont subcirculaires et imprègnent la matrice sur une épaisseur de 0,5 mm. Ils sont brun-jaune en lumière naturelle et polarisent dans les brun-rouge sombres. Leur degré d'imprégnation est modéré à fort. Le contraste avec la matrice est prononcé. La limite interne est nette alors que le contact avec la matrice est plus diffus.

### 5.2.2: le fer diffus dans la masse. L-FD

Ces taches occupent 10% de la surface de la lame.

Nous considérons par là des taches de quelques mm<sup>2</sup>. La couleur de ce trait pédologique est jaune clair en lumière naturelle et gris jaune en lumière polarisée. Le motif de biréfringence est tacheté localement granostrié. Les limites sont diffuses avec la matrice et le degré d'imprégnation est faible à modéré. Aucune sphérule n'est identifiable.

### 5.2.3: Les structures en éventail. L-EV.

Ce trait occupe 1% de la surface de la lame.

Ce trait particulier a été identifié dans cet horizon organo-minéral mais compte-tenu de son caractère nouveau, sa description est traitée à part dans le paragraphe II de ce même chapitre.

Ces structures en éventail sont localisées dans des macropores mais dont la section ne dépasse pas le millimètre. Elles constituent des revêtements plus ou moins continus. Ces structures peuvent être isolées mais aussi associées à des hypo-revêtements.

## 6: L'horizon FEm

### 6.1: Description micromorphologique de l'horizon

L'induration par le fer observée affecte l'ensemble des horizons, de l'arène sableuse vers la surface. Dans chaque horizon nous distinguons deux assemblages, l'un riche en fer, l'autre pauvre en fer.

➤ Dans l'arène sableuse, l'assemblage riche en fer occupe 90% de l'horizon et la fraction fine a une couleur rouge en LN. Dans l'assemblage pauvre en fer qui n'occupe que 10% de l'horizon, la fraction fine est brune en LN. Dans tous les cas, le motif de biréfringence de la masse basale est tacheté discontinu.

➤ Dans l'horizon BTgd, l'assemblage riche en fer occupe 70% de l'horizon. Le rapport g/f est estimé à 60/40. Le degré d'imprégnation est variable. Quand il est faible, la fraction fine a une couleur jaune ponctuée de noir et une forte biréfringence. On identifie des traits pédologiques texturaux, papules et revêtements argileux. L'assemblage pauvre en fer occupe 25% de l'horizon. Le rapport g/f est estimé à 60/40. La fraction fine est brun clair en LN et de biréfringence moyenne. Il existe de nombreux chenaux de diamètre moyen de 200 µm. La porosité est estimée à 10%. Les 5% restants sont occupés par un assemblage riche en manganèse qui se présente sous forme de nodules opaques de couleur noire de 1 cm de diamètre.

➤ Dans l'horizon Ea, l'assemblage riche en fer représente 40% de l'horizon et l'assemblage pauvre en fer, 60%. Dans les deux cas, la structure est massive. On note la présence de chenaux et de cavités (200 µm)..

### 6.2: Expressions morphologiques du fer

Nous ne considérons pas ici les horizons séparément mais plutôt les différents traits pédologiques liés au fer et résultant en grande partie de cette accumulation.

#### 6.2.1: Le fer diffus dans la masse, FE-FD

Nous distinguons deux types de taches en fonction de leur taille.



*a: Les taches isolées millimétriques*

Ces petites taches sont dispersées dans la masse basale, peu abondantes et occupent moins de 10% de la surface de la lame.

Il s'agit de taches dont le diamètre varie de 0,5 à 1,3 mm. Les plus petites sont sphériques et les plus grosses constituent des halos nébuleux de forme amiboïdales. De couleur brun à brun foncé et noir en lumière naturelle, elles polarisent dans les teintes orange à rouge sombre. Les zones les plus sombres se présentent souvent sous forme de petites sphérules superposées aux plages plus claires. Le degré d'opacité est modéré pour les taches brunes et fort dans le cas des taches brun foncé ou noires. Le motif de biréfringence est tacheté. Le contraste est prononcé avec le matériau adjacent. En général les limites sont nettes, mais dans certains cas, la zone de contact peut être marquée par des indentations jaune clair ou par des ponctuations brunes.

*b: Les taches centimétriques*

Elles occupent 60% de la surface de la lame.

Leur surface est très variable, de quelques mm<sup>2</sup> à plusieurs cm<sup>2</sup> (photo V.23). Les plus petites sont de forme amiboïdale ou digitée. Les plus grosses constituent des plages aux contours irréguliers. Ces taches sont de couleur brune plus ou moins foncée avec des teintes de biréfringence vives. Des taches de couleur noire sont présentes au sein des brunes. Le contour de celles-ci est beaucoup plus régulier, elles sont subcirculaires. Noires en lumière naturelle, elles sont isotropes en lumière polarisée. Le degré d'opacité est modéré pour les plages brunes, fort pour les zones plus foncées ou noires. Le motif de biréfringence est tacheté à indifférencié. Le contraste avec la matrice est prononcé. Les limites peuvent être nettes mais aussi plus diffuses au contact des taches plus foncées. Les taches brunes constituent le trait pédologique le plus abondant et occupent 50% de la surface de la lame. Les taches de couleur noire sont moins nombreuses et ne représentent que 10% de la surface. Parfois, les taches brunes de grande taille peuvent inclure des reliques d'horizon BT marqués par des revêtements argilo-ferriques de couleur jaune franc en lumière naturelle et présentant des teintes vives de polarisation.

### 6.2.2: Les revêtements noirs, FE-RN

Ce trait pédologique occupe 2 à 3% de la surface de la lame.

Il s'agit de revêtements et d'hypo-revêtements liés à l'espace poral (photo V.24), de couleur noire en LN et isotropes en LP. Leur épaisseur varie de 100 à 200  $\mu\text{m}$ . Le degré d'opacité est très fort. Le motif de biréfringence est indifférencié. Le contraste avec le matériau adjacent est prononcé. Les limites revêtements/pores sont nettes et mamelonnées (petites sphérules juxtaposées). Les contacts revêtements/matrice sont plus diffus et la couleur noire s'atténue. Ce trait pédologique est peu abondant. Ces revêtements se rencontrent aussi bien dans les taches que dans le matériau blanchi et dans les reliques de l'horizon BT. Dans ce dernier cas, ils peuvent recouper des revêtements argileux de couleur jaune.

### 6.2.3: Les structures en éventail, FE-EV

Ce trait particulier existe aussi dans l'horizon Lg, dans l'horizon BTgd et dans la partie sommitale de l'arène sableuse. Nous n'allons pas le décrire précisément dans ce paragraphe mais comme l'exemple précédent (§ 5.2.3), il va faire l'objet d'une analyse détaillée dans le paragraphe II.2 de ce même chapitre.

## **7: Synthèse des différentes expressions du fer réparties sur le profil**

L'ensemble des différentes expressions du fer identifiées à l'échelle microscopique est replacé dans le profil (fosse A) sur la figure V.1. Les expressions du fer présentes dans le grison n'y figurent pas. Plusieurs remarques peuvent être retenues des descriptions précédentes.

☞ Des gaines rouille localisées autour des conduits racinaires ont été identifiées dans les trois « sous-horizons » de l'arène sablo-argileuse. Si dans l'arène réductique à matrice bleuâtre et dans les poches ocres les gaines rouille sont foncées et aux limites nettes, elles sont diffuses dans l'arène réductique à matrice blanchâtre et plus épaisses. Dans les trois cas, l'imprégnation de la matrice par le fer se présente sous forme d'amas « moutonneux » composés de sphérules. Dans chaque « sous-horizons », ces gaines rouilles sont peu nombreuses et distribuées au hasard.

☞ Les imprégnations fines en bordure des pores tubulaires ne sont présentes que dans l'arène réductique à matrice bleuâtre. Elles sont abondantes et soulignent les pores « fonctionnels ».

Des plages de fer diffus ont été identifiées dans divers horizons, dans les poches ocres de l'arène, dans les horizons IISg et BTgd et dans l'horizon Lg. Dans les poches ocres, le degré d'imprégnation est fort et les taches sont constituées de sphérules. L'aspect de l'imprégnation est assez comparable à ce que l'on observe dans les gaines rouille issues des mêmes poches ocres. Les taches développées dans les horizons IISg et BTgd présentent des caractères communs et différent de l'exemple précédent, notamment par un degré d'imprégnation plus faible et l'absence ou presque de sphérules. Les taches de fer diffus dans l'horizon de surface ont des caractères comparables à celles des deux autres horizons limoneux mais elles sont beaucoup moins abondantes.

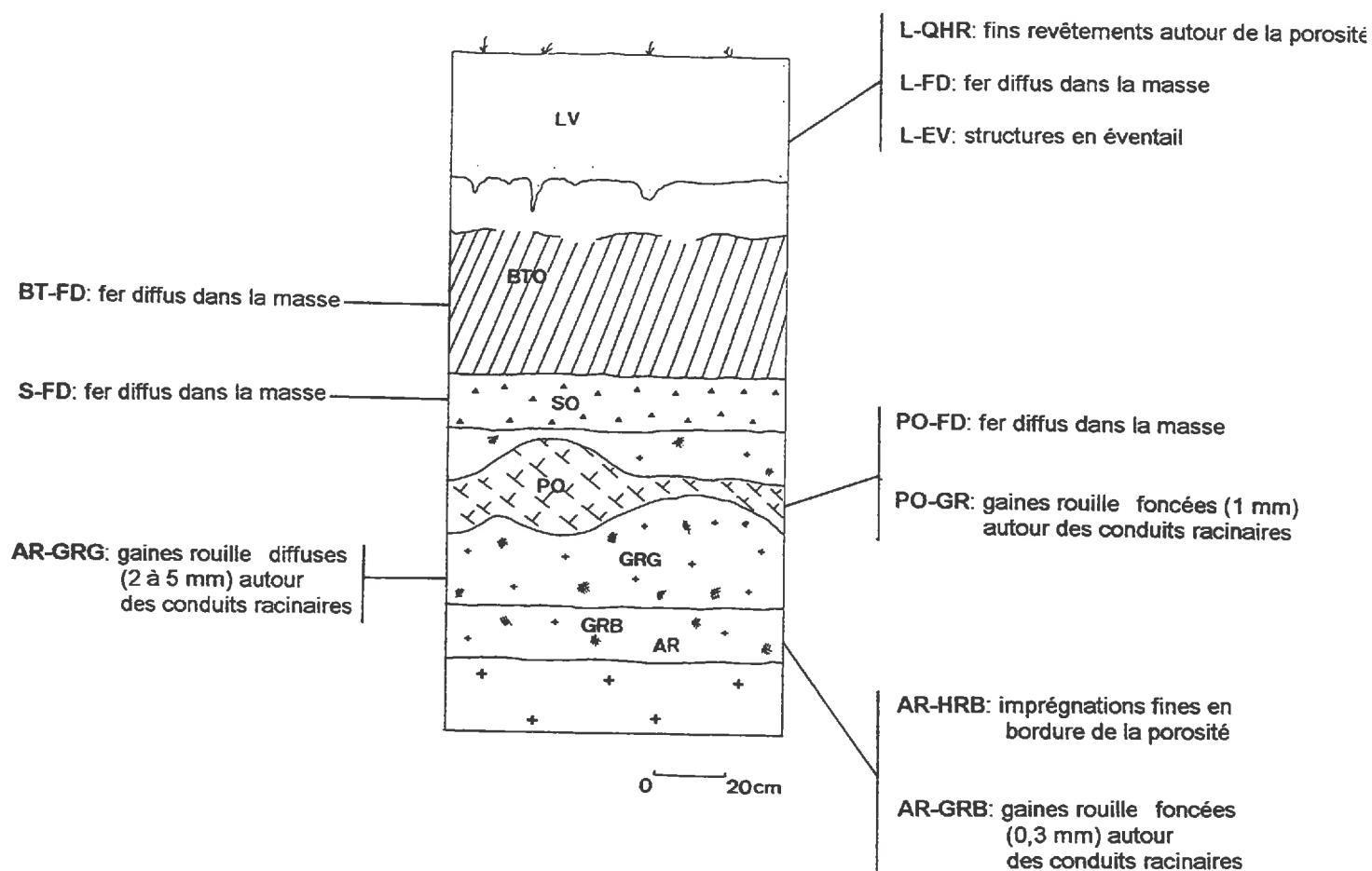


Figure V.1: Localisation dans le profil et principales caractéristiques des expressions du fer identifiées à l'échelle microscopique.

## II: TRAIT PARTICULIER: LES STRUCTURES EN ÉVENTAIL

Ce second paragraphe a pour objectif de décrire avec précision ce trait particulier évoqué dans le §.I. Dans un premier temps nous aborderons l'analyse des exemples présents dans l'horizon Lg. Ces informations seront ensuite comparées aux autres cas identifiés dans la parcelle mais également dans deux autres sites, l'un en Bretagne et l'autre en Pologne.

### 1: Analyses morphologique et chimique des structures en éventail issues de l'horizon Lg

Pour cet exemple, les informations sont recueillies à différentes échelles d'observation et avec plusieurs techniques qui seront abordées successivement:

- la microscopie optique;
- la microscopie électronique en électrons rétrodiffusés;
- les analyses chimiques à la microsonde électronique;
- la microscopie électronique à balayage;

#### 1.1: Au microscope optique

Pour la description nous suivons la même nomenclature que dans le §. I.

##### 1.1.1: Description générale des structures en éventail

La couleur, la biréfringence, le relief, les limites, la morphologie externe (relation avec les vides et les grains), l'organisation interne, la taille, et l'abondance sont abordés successivement.

➤ Les structures en éventail identifiées dans l'horizon Lg sont rouge-orange ou bien jaune en lumière naturelle. En lumière polarisée, les teintes de biréfringence sont rouge sombre à noir. Au contact avec le vide, les éventails de couleur orange s'éclaircissent et deviennent jaunes. Le relief augmente en bordure du vide, notamment pour les observations à forts grossissements. Les limites avec le vide sont nettes mais certains éventails sont parfois bordés d'un gel jaune clair qui leur donne un aspect diffus.

## Planche V.4

photo V.25 et photo V.26: Revêtements constitués par des structures en éventail (s.l.) dans l'horizon Lg.

photo V.27: Revêtement constitué par des structures en éventail (s.l.) dans l'horizon organo-minéral Lg. En contact avec la paroi du pore, les fibres sont légèrement divergentes puis s'organisent perpendiculairement à la paroi. La dernière couche est constituée d'éventails de fibres bien ouverts.

photo V.28: Présence de bactéries (bâtonnets) au coeur de ces structures en éventail (s.l.).

photo V.29: Eléments « en virgule » au nombre de quatre, rassemblés dans un gel jaune clair (flèche).

photo V.30: Eléments « en virgule » ayant une orientation radiale les uns par rapport aux autres.

photo V.31: Assemblage d'éléments « en virgule » en forme d'éventail et se développant sur les bandes fibreuses.

photo V.32: Détail d'une structure en éventail incomplète. La partie gauche de l'assemblage est constituée de fibres divergentes. Dans la partie droite, on identifie des éléments « en virgule » de 1  $\mu\text{m}$  de diamètre et sans orientation particulière.

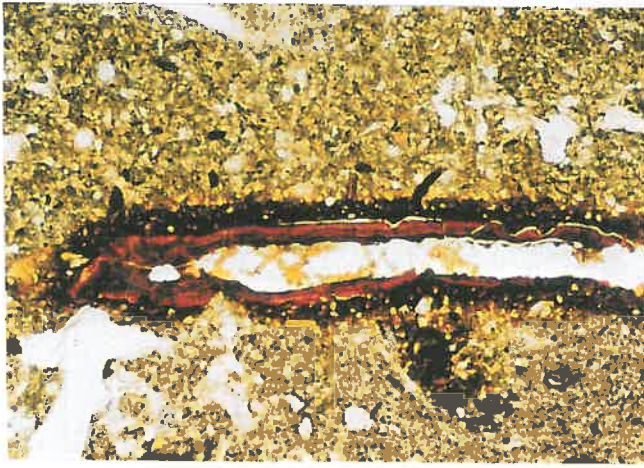


photo V.25 500µm



photo V.26 50µm

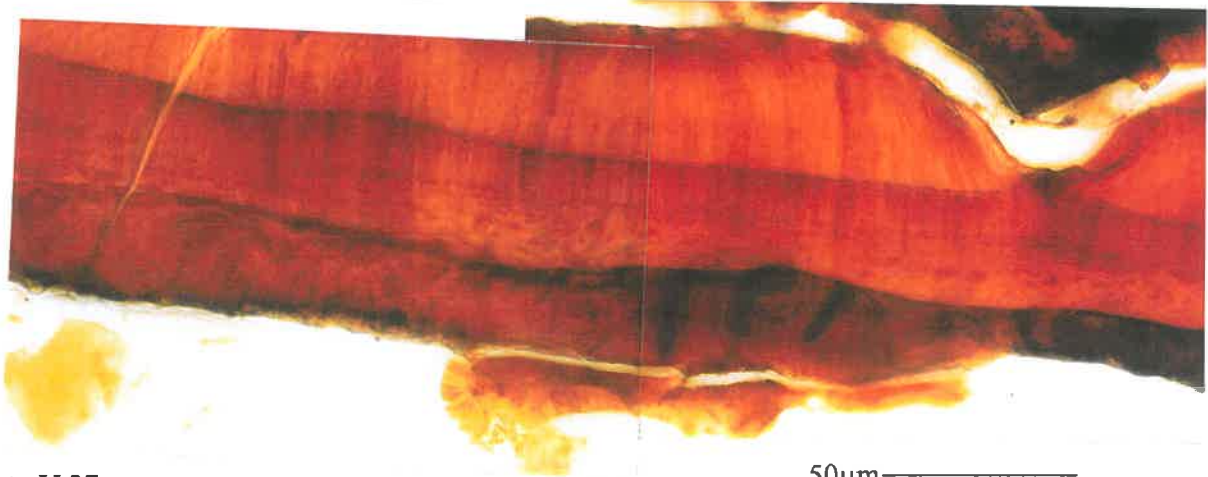


photo V.27 50µm



photo V.28 10µm

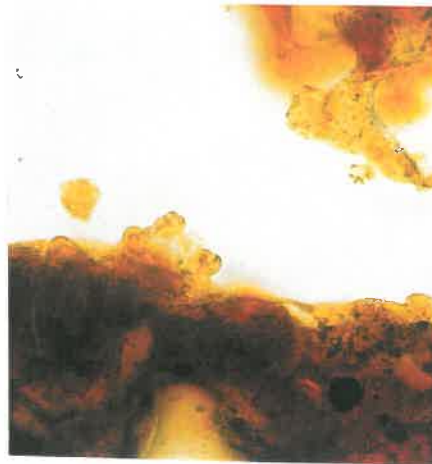


photo V.29 50µm



photo V.30 50µm



photo V.31 50µm



photo V.32 10µm

➤ Ces éventails sont disposés perpendiculairement à la paroi des vides. Ils peuvent être simples, isolés et recouvrir sporadiquement cette paroi, ou s'accoler latéralement pour former des revêtements typiques plus ou moins continus (photos V.25 et V.26). On assiste fréquemment à des superpositions. Il se forme alors des empilements de deux voire trois couches et localement il est possible d'observer une obturation complète de l'espace poral.

➤ Ces structures sont constituées de fibres fines, assez régulières et coalescentes. Mais leur organisation et leur orientation varient. Deux cas de figures se présentent (photo V.27).

☞ Les fibres sont divergentes et plus ou moins rectilignes du centre vers l'extérieur; les éventails qu'elles définissent sont alors bien ouverts et arrondis.

☞ Les fibres légèrement divergentes à la base, s'orientent ensuite perpendiculairement à la paroi. Ce phénomène est fréquent au sein de couches superposées. On observe alors des bandes « striées », parallèles à la paroi des pores. Le passage entre deux couches de ce type est souligné par un alignement plus ou moins continu de micro-anneaux qui n'entraîne aucun changement d'orientation des fibres. Cette orientation existe aussi dans les éventails isolés (photo V.26). La surface de l'édifice n'est alors plus arrondie mais quasi-plane. La bordure présente aussi une multitude de micro-anneaux non organisés, semblant correspondre à la terminaison des fibres creuses.

➤ Localement, les fibres peuvent être distribuées aléatoirement ce qui donne un aspect désordonné plus grossier.

➤ Les éventails bien individualisés ont un rayon moyen compris entre 30 et 50  $\mu\text{m}$ . Lorsque plusieurs couches se superposent, l'épaisseur du revêtement peut atteindre 150  $\mu\text{m}$  avec des couches de 50  $\mu\text{m}$  (photo V.27).

➤ Ce trait particulier est peu abondant et occupe moins de 1% de la surface de la lame. Ces structures en éventail sont parfois associées à des hypo-revêtements de fer diffus.

➤ Des bactéries en forme de bâtonnet (bacille) ont été identifiées dans la masse orange (grossissement 40 et 100 immersion) (photo V.28) et dans le matériau détritique au centre du pore (grossissement 100 immersion).

☞ Afin de ne pas confondre, nous nommerons dorénavant par structure en éventail (s.l.) le trait observé de manière globale, correspondant alors aux structures fibreuses situées dans les macropores orientées perpendiculairement à la paroi des vides et/ou de manière radiale à partir d'un point. Le terme structure en éventail (s.s) représentera plus précisément les édifices ayant réellement la forme d'un éventail bien ouvert avec uniquement une orientation radiale des fibres.

### 1.1.2: Description des éléments « en virgule »

Nous venons de décrire des structures bien développées correspondant au cas majoritairement observé dans les lames minces. Mais des figures un peu différentes ont été identifiées. Ainsi, au sein du vide, apparaissent des éléments en forme de virgule, présentant un fort relief et regroupés dans un gel jaune clair. L'assemblage a une forme sphérique. Lorsque ces éléments sont en nombre limité (photo V.29), ils sont distribués au hasard. En revanche, lorsqu'ils deviennent plus nombreux, ils prennent une orientation radiale (photo V.30). On retrouve des formes semblables en bordure des bandes fibreuses (photo V.31). Mais dans ce cas, la forme sphérique disparaît pour laisser place à des éventails plus ou moins complets (photo V.32). Dans la moitié gauche de l'assemblage, les fibres se développent et présentent une orientation divergente. Par contre dans la seconde moitié, nous observons de petits éléments en virgule sans orientation particulière dont le diamètre est de 1  $\mu\text{m}$  environ et dont la longueur varie entre 5 et 10  $\mu\text{m}$ . Le tout "baigne" dans un gel jaune orangé, non biréfringent. Le rayon moyen de cette structure est de 25  $\mu\text{m}$ .

### **1.2: Analyses chimiques à la microsonde électronique**

Deux transects ont été effectués sur ces structures particulières à deux grossissements différents. Dans les deux cas, la silice, le phosphore et le fer ont été dosés.

Le fer (photo V.33) est l'élément dominant dans ces structures, alors que P et Si sont totalement absents. La brillance sur l'image obtenue en électrons rétro-diffusés est due à la présence de fer, ce dernier étant dans l'échantillon, l'élément au poids atomique le plus élevé. Afin de préciser ces informations, un nouveau transect a été réalisé sur une structure en éventail bien individualisée (photo V.34), à plus grande échelle. Le site sélectionné a déjà été étudié en microscopie optique (photo V.32). Le transect part de la résine, traverse la structure et se termine à nouveau dans la résine. Les éléments P et Si sont absents. Quant au fer, il se distribue irrégulièrement. Si dans la résine



## **Planche V.5**

photo V.33: Analyse des éléments Fe, Si et P sur un transect recoupant de part et d'autre un revêtement constitué par des structures en éventail (s.l.). La barre rouge sur les spectres correspond à la position du curseur sur le transect. Analyses effectuées à la microsonde électronique.

photo V.34: Analyse des éléments Fe, Si et P sur un transect recoupant une structure en éventail (s.s.) incomplète. Analyses effectuées à la microsonde électronique.

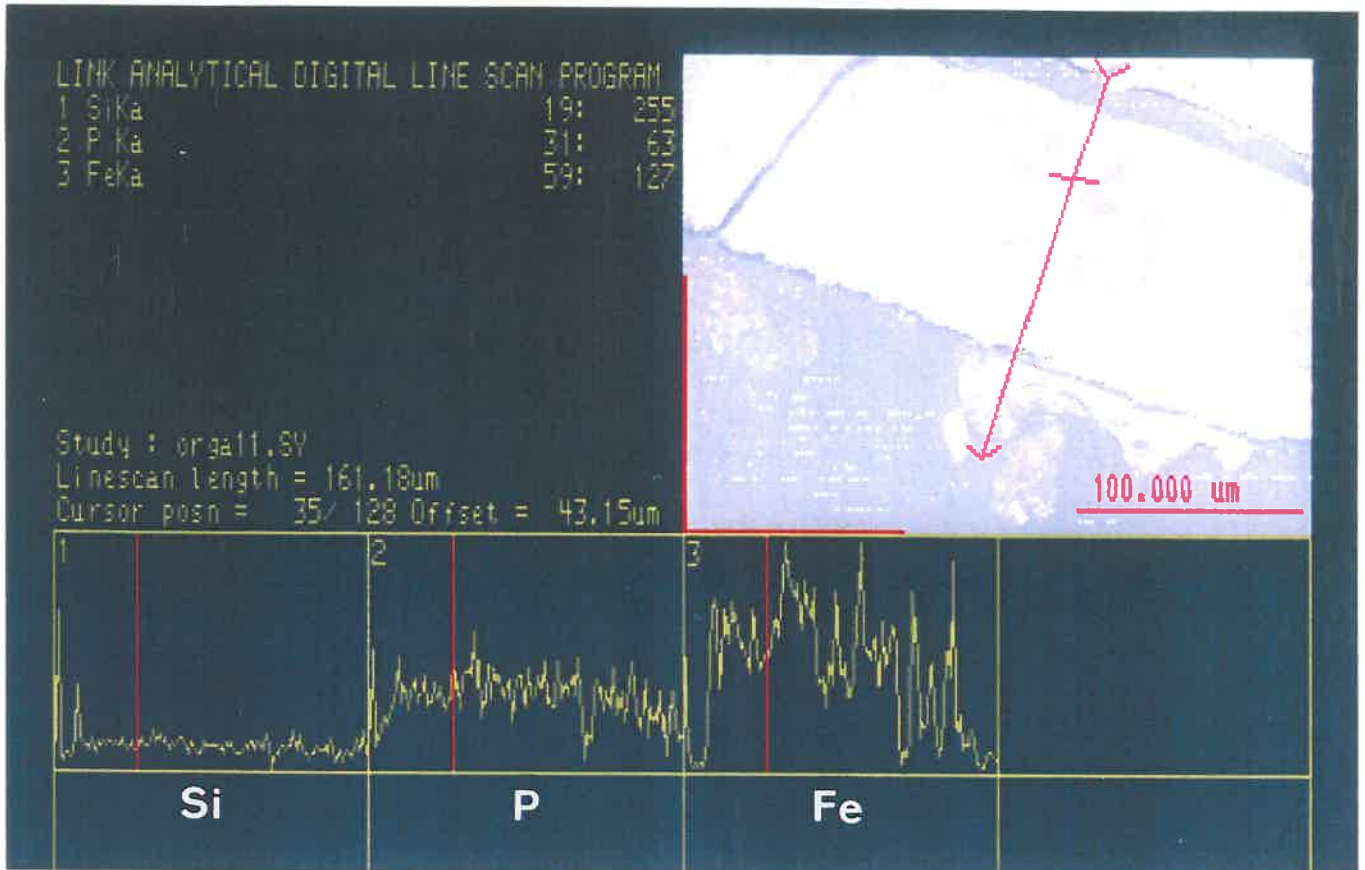


photo V.33

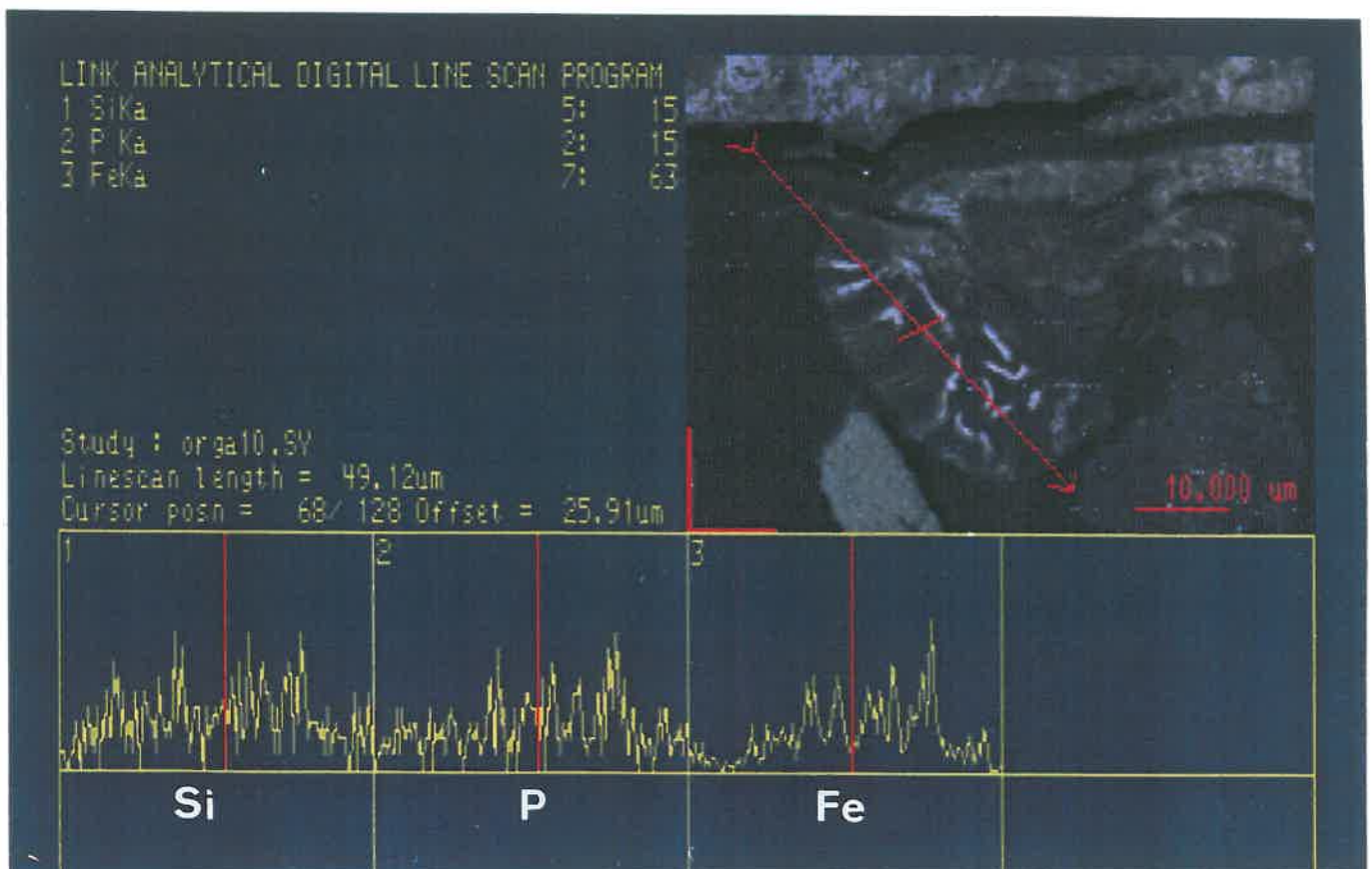


photo V.34

Remarques concernant les photos 33 et 34 :

- le sens de la flèche sur l'image correspond à une lecture des spectres de gauche à droite;
- les valeurs pleine échelle sont indiquées le long de l'image (en haut à gauche).

l'absence de fer est nette, la quantité augmente dès que l'on pénètre dans la structure. Si l'on se rapporte à l'image obtenue en microscopie optique, cette zone correspond à un gel de couleur jaune. En revanche, dès que l'on traverse les structures fibreuses et les éléments en virgule très brillants, les teneurs en fer sont beaucoup plus importantes. Chaque passage dans une zone brillante se traduit par un pic sur le spectre du fer.

➡ Nous retiendrons de ces observations que si le fer est présent dans cette structure, il est beaucoup plus concentré au niveau des structures fibreuses ou tubulaires que dans ce qui apparaissait en gel au microscope optique (photo V.32).

### **1.3: Observations obtenues en électrons rétro-diffusés.**

Nous venons de voir que la brillance apparaissant sur ce type d'image est due ici à l'élément fer. Ainsi, en observant les lames minces avec cette technique, on obtient une image nette des structures associées au fer. L'intérêt de travailler en microscopie électronique est de pouvoir utiliser des grossissements beaucoup plus élevés, jusqu'à 6000. Par ce moyen, l'information fournie par des images en deux dimensions est beaucoup plus complète.

#### **1.3.1: Description des structures en éventail (s.l.)**

Nous reconnaissons (photo V.35) les mêmes caractéristiques qu'en microscopie optique, à savoir la présence de trois bandes superposées, un aspect fibreux net, l'orientation parallèle ou divergente de ces mêmes fibres; le tout apparaissant avec une plus grande netteté. Mais des éléments nouveaux sont également fournis. Ils vont être détaillés ci-dessous.

##### ***a: Identifications d'anneaux.***

La microscopie électronique permet de mettre en évidence des micro-anneaux bien alignés, délimitant la première de la deuxième bande. Il s'agit d'anneaux réguliers (photo V.36), de 1  $\mu\text{m}$  de diamètre. Ces anneaux apparaissent au sein de fente de même largeur. Ces fentes correspondent à l'espace existant entre deux assemblages fibreux. Le bord de ces fentes est granuleux et présente souvent une brillance élevée. Il existe également des anneaux identiques qui ne sont pas alignés mais disposés au hasard mais apparaissant toujours au sein d'une fente.

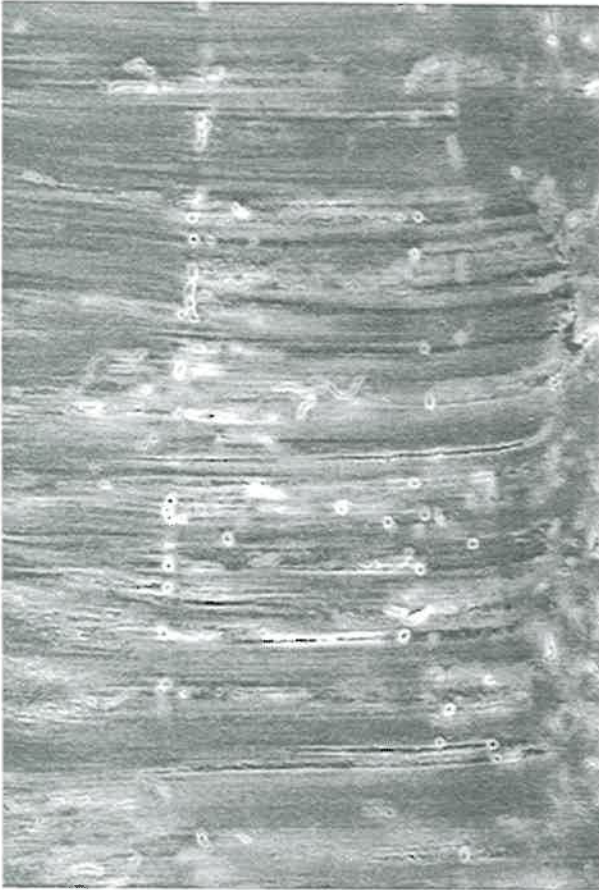


photo V.36: Alignement de petits anneaux brillants 10  $\mu\text{m}$

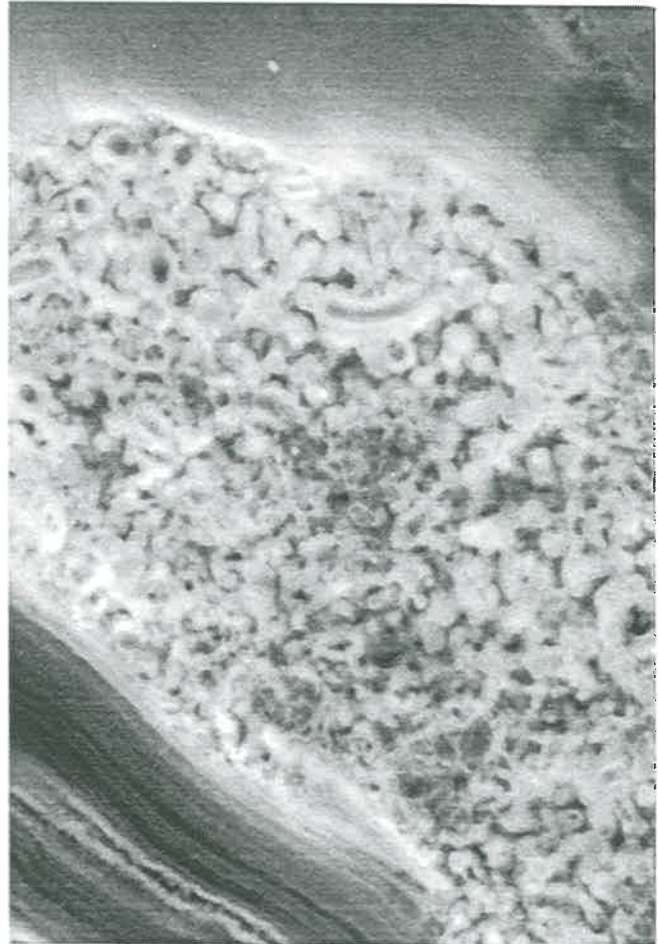


photo V.38: Détail d'une zone riche en fer de composition complexe 10  $\mu\text{m}$

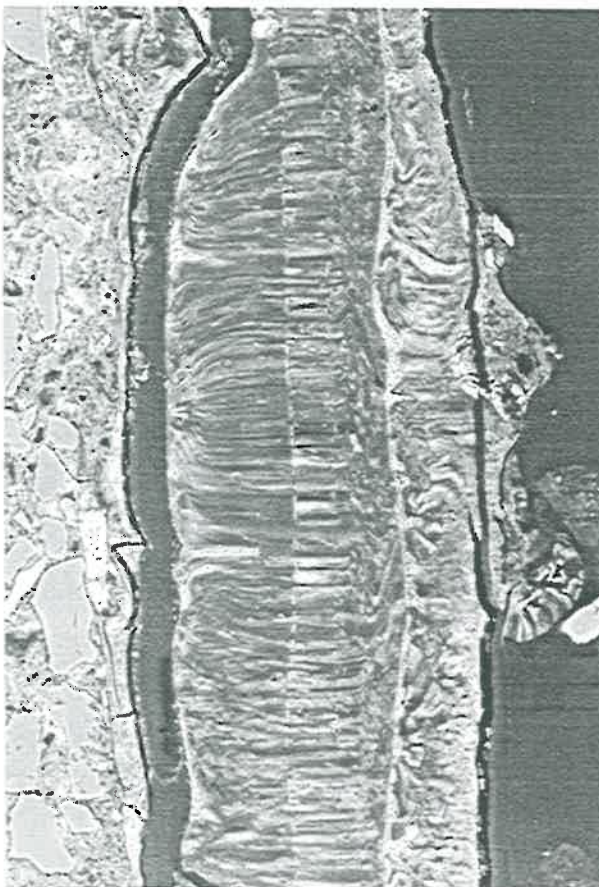


photo V.35: Vue générale des structures en éventail (s.l.) 100  $\mu\text{m}$



photo V.37: Structure en éventail se développant à partir d'une zone riche en fer 10  $\mu\text{m}$

*b: Détail des structures en éventail (s.s.)*

Dans cet échantillon, la répartition du fer est inégale. Toutes les fibres n'offrent pas la même brillance. De même, il existe des zones très brillantes (photo V.37), d'épaisseur variable (5 à 10  $\mu\text{m}$ ) très riches en fer. Elles sont constituées d'un mélange complexe (photo V.38) de grains, filaments et d'éléments de 2  $\mu\text{m}$  de long et dont l'origine n'est pas définie. Elles sont présentes à la base de la première bande et de la troisième, soit à chaque fois que se développent des structures en éventail (s.s.)

A la base des structures en éventails (s.s.), on identifie des structures tubulaires d'environ 1  $\mu\text{m}$  de diamètre très brillantes. Elles semblent ensuite s'élargir et constituer des faisceaux de fibres divergentes. Ceci est visible sur les photos V.37 et V.39. Sur cette dernière, il apparaît que les éléments en virgule sont en réalité tubulaires, localement sectionnés. Le rayon de ces éventails est variable, entre 25 et 50  $\mu\text{m}$ . La bordure terminale de ces éventails est fréquemment soulignée par des anneaux semblables aux précédents (photo V.36). Mais certaines fibres peuvent également repartir de là.

Un exemple un peu particulier est identifiable (photo V.40). Il s'agit d'une forme composée d'un pédoncule de 1  $\mu\text{m}$  de diamètre à partir duquel se développe un ensemble de fibres très fines et divergentes. Deux assemblages de fibres identiques sont localisés dans le voisinage. Le pédoncule est très brillant et est en contact direct avec cette bordure de composition complexe citée ci-dessus.

1.3.2:Autre trait particulier

De nombreux anneaux très brillants sont identifiables, aussi bien au voisinage des structures en éventail (photo V.39 et V.40) que dans la matrice en bordure de la paroi du vide (photo V.41). Nous nous situons encore dans l'hypo-revêtement de fer diffus qui longe le revêtement constitué par les structures en éventail (s.l.). Ces anneaux ont un diamètre compris entre 1 et 1,5  $\mu\text{m}$ .

#### 1.4: Synthèse des observations sur lames minces

Ceci concerne l'ensemble des informations fournies par la microscopie optique et la microscopie électronique en électrons rétro-diffusés et présentées dans les trois paragraphes précédents.

➤ Avant tout, nous tenons à souligner la complémentarité de ces deux techniques. Si la présence du fer était déjà indéniable et les différentes structures identifiables au microscope optique, l'utilisation de la microscopie électronique en électrons rétro-diffusés a permis de préciser de nombreux points quant à la structure et de localiser les zones les plus ferrifères. Elle s'avère donc être une technique de choix dans l'étude sur lames minces de certaines expressions du fer.

➤ Deux types d'organisation sont donc observables sur les lames minces, des structures rectilignes disposées en bandes parallèles et des structures en éventail (s.s.). Toutes présentent un aspect fibreux. A la naissance de ces structures rectilignes, les fibres sont divergentes mais très rapidement elles s'orientent perpendiculairement à la paroi du pore et ont un développement centripète par rapport au pore. Ceci semble se produire lorsque les fibres rencontrent un obstacle à leur développement, soit la paroi du pore (à la courbure du chenal), soit d'autres fibres issues d'un autre point. Dans ce cas, on peut supposer qu'elles se réorientent parallèlement les unes aux autres pour continuer à se développer sans se gêner.

➤ Au sein de ces structures rectilignes, de petits anneaux riches en fer, de 1  $\mu\text{m}$  de diamètre sont identifiables. Ils sont distribués au hasard ou s'associent pour former une ligne qui délimite alors deux bandes. Ces anneaux apparaissent toujours dans une fente ménagée entre deux assemblages fibreux. La largeur de la fente est comparable au diamètre de l'anneau. L'origine de ces anneaux ne peut être actuellement définie de manière sûre. La seule chose certaine est que s'ils constituent une ligne en coupe en deux dimensions, dans l'espace il s'agit d'un plan. Ces anneaux pourraient correspondre à la section de tubes creux orientés perpendiculairement aux faisceaux rectilignes. La question est de savoir l'origine de ce phénomène, de ce changement d'orientation.

➤ Grâce à la microscopie électronique, nous constatons que toutes les structures divergentes, qu'elles soient de simples éventails ou qu'elles évoluent en structure rectiligne, prennent très souvent naissance au contact de zones riches en fer dont la composition est très complexe et non définie.

Ainsi, une discontinuité apparaît nettement entre la deuxième bande à structure rectiligne et la troisième renfermant les structures en éventail (s.s.), alors qu'elle n'était pas réellement marquée en microscopie optique.

➤ Certains exemples de structures en éventail (s.s.) montrent à leur base des structures tubulaires longues de quelques microns et de 1  $\mu\text{m}$  de diamètre et qui semblent se développer en fibres divergentes. Un individu pouvant illustrer cette situation est observable au voisinage d'une structure en éventail.

➤ Des éléments en virgule sont identifiables au sein des pores, regroupés dans un gel et formant des assemblages sphériques.

➤ Des anneaux dont le diamètre varie entre 1 et 1,5  $\mu\text{m}$ , sont localisés dans l'hyporevêtement qui borde le revêtement constitué par les structures en éventail (s.l.). Peut-il s'agir de gaines bactériennes recouvertes par le fer comme par exemple les gaines édifiées autour des bactéries du genre *Leptothrix* ?

### **1.5: Au microscope électronique à balayage.**

Maintenant, comment ces structures se présentent-elles dans l'espace ? Nous avons vu à la loupe binoculaire que les revêtements constitués par les structures en éventail (s.l.) ont un aspect mamelonné, de couleur rouge-vif à orange. Mais qu'en est-il exactement et comment ces structures visibles sur lames minces s'organisent-elles dans l'espace ? Pour cela, nous faisons maintenant appel à la microscopie électronique à balayage pour préciser la géométrie de ces assemblages.

#### 1.5.1: Morphologie générale

Deux grands types de morphologie se différencient.

##### *a: Les formes simples*

Il s'agit d'amas isolés ou regroupés ayant des formes diverses (photos V.42 et V.43):

- des unités sphériques de diamètre de 20  $\mu\text{m}$ ;

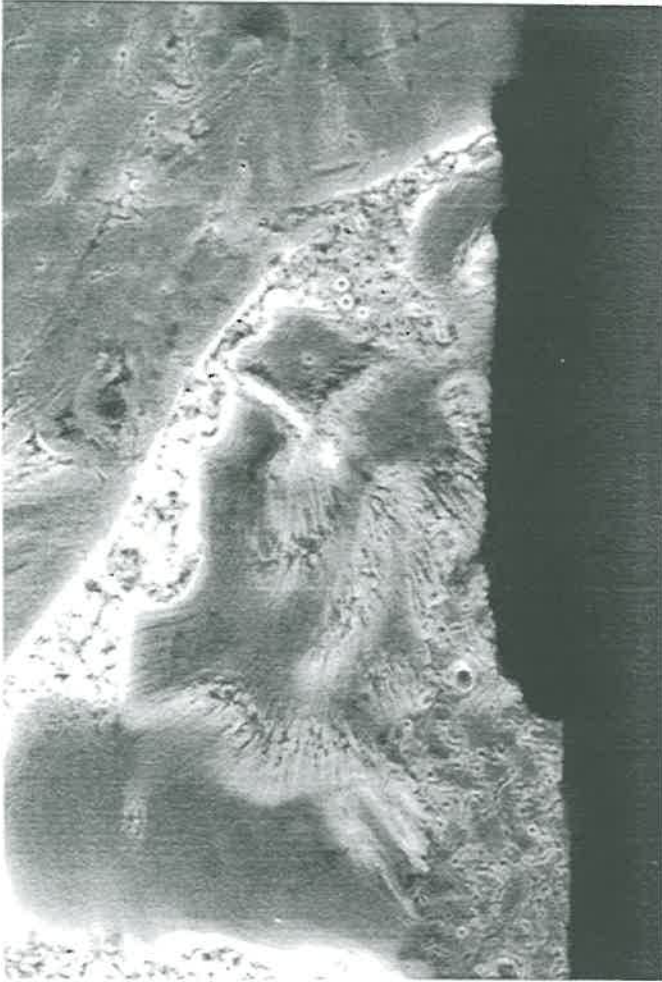


photo V.40: Assemblage fibreux développé à partir d'un pédoncule



photo V.39: Détail d'une structure en éventail (s.s.) incomplète

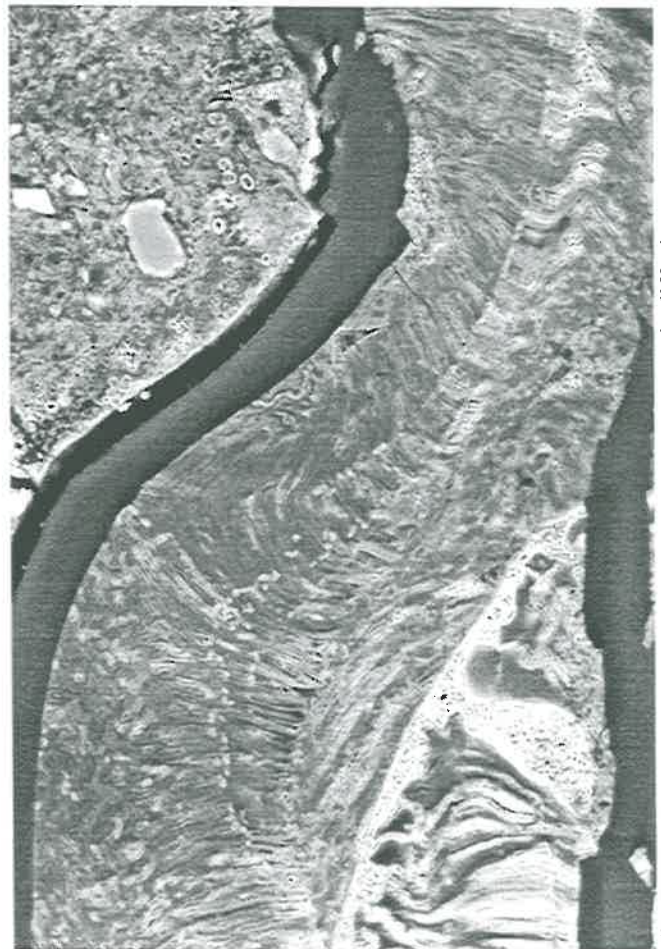


photo V.41: Présence d'anneaux brillants dans le ferrite de diffusion



- des unités réniformes dont la longueur maximum est de 30  $\mu\text{m}$ ;
- des unités de forme indéfinie dont la longueur varie entre 10 et 40  $\mu\text{m}$ .

Ces amas reposent directement sur le substrat (paroi des vides). Sur leur surface se dessinent des circonvolutions d'épaisseur variable, rappelant la morphologie d'un cerveau ou de certains coraux (méandrina). Ces mêmes circonvolutions peuvent être ensuite reprises dans des circonvolutions secondaires. Dans ce cas, la surface n'est plus régulière mais ondulée (photo V.44).

### *b: Les formes composées*

Nous avons appelé ce nouveau type le faciès "chou-fleur" (photo V.45). La hauteur de l'édifice est de l'ordre de 60  $\mu\text{m}$ . Nous observons successivement de la base vers le sommet deux structures différentes.

➤ En contact avec le substrat, il existe une zone constituée de faisceaux accolés latéralement et dont la largeur varie entre 1 et 2  $\mu\text{m}$ . Ils s'organisent pour former deux bandes superposées et aux limites quasi-parallèles. Si certains des faisceaux sont linéaires et bien réguliers, d'autres présentent des renflements ou s'incurvent localement (photo V.46). La longueur des faisceaux est de l'ordre de la dizaine de microns. Sur un autre exemple (photo V.47) on peut observer des faisceaux planaires et accolés suivant les faces des plans. En règle générale, les faisceaux ne sont que très légèrement divergents et se développent perpendiculairement à la paroi du vide.

➤ Surmontant cette zone de faisceaux, apparaît une seconde structure semblable à celle des formes simples. Il s'agit aussi de structure présentant des circonvolutions qui sont reprises dans des bourrelets sinueux, si bien que la surface est ondulée et irrégulière.

⊕ En résumé, si nous distinguons deux grands types de morphologie, formes simple ou composée, nous observons deux types de structure, en circonvolution et en faisceau. Ces deux dernières vont être à présent détaillées.

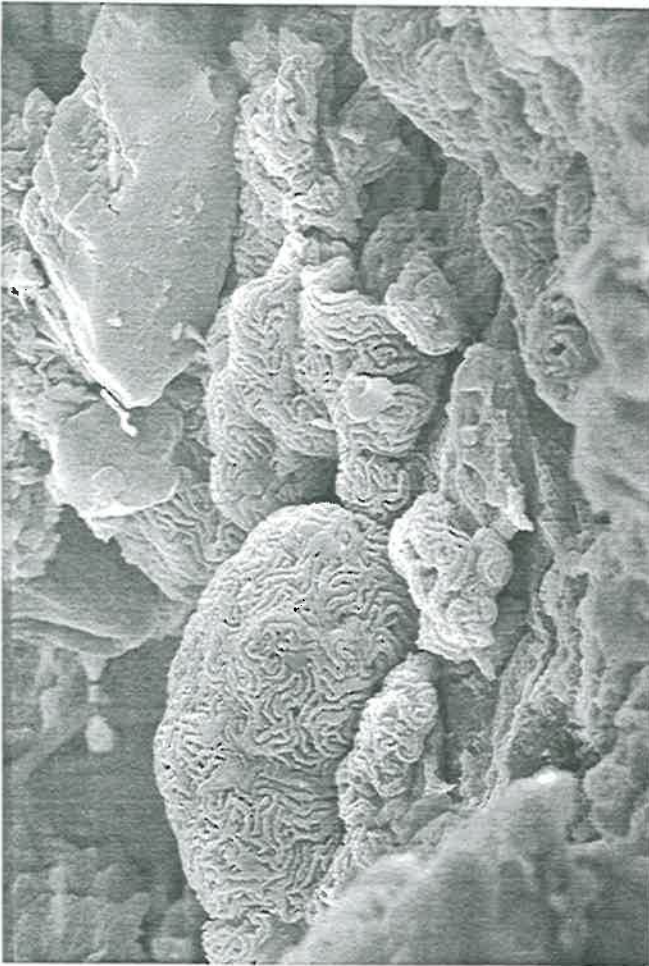


photo V.43: Diverses morphologies de structures en éventail (s.l.) 10 µm



photo V.45: Facies «chou-fleur» 10 µm

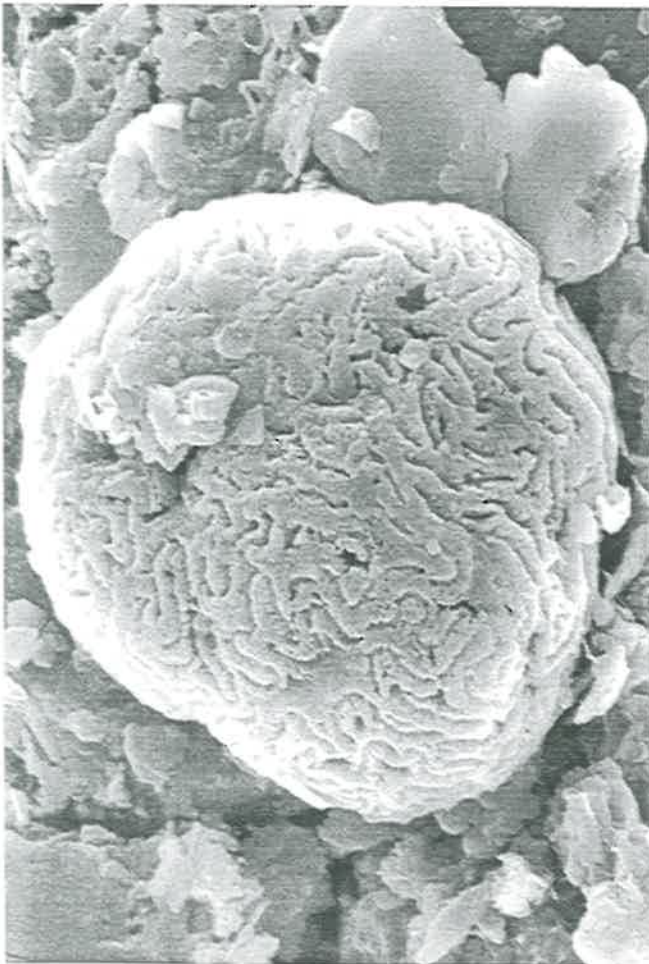


photo V.42: Unité sphérique 10 µm

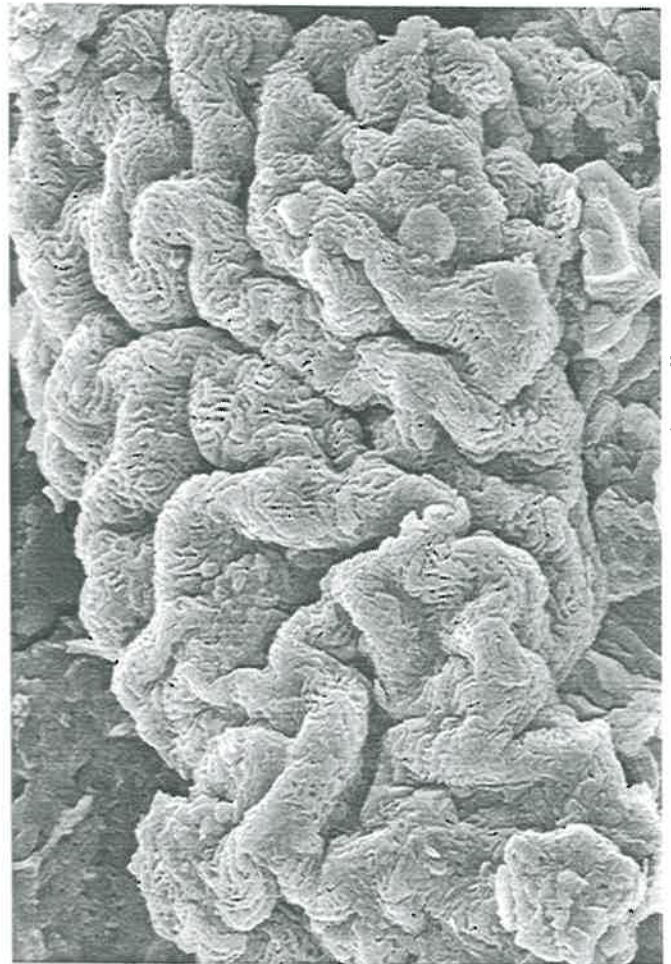


photo V.44: Circonvolutions secondaires, surface irrégulière 10 µm

### 1.5.2: Détail des deux types de structure.

#### *a: Détail de la structure en circonvolution*

##### a.1: Morphologie externe des structures en circonvolution

Ces amas sont constitués de fibres à distribution radiale qui présentent à leur extrémité des granules (photo V.48). Les fibres sont accolées latéralement et dessinent alors des circonvolutions. Elles semblent être colmatées à leur extrémité. L'intensité du colmatage va influencer les figures dessinées en surface et l'épaisseur des circonvolutions va varier.

➤ Ainsi, nous observons des circonvolutions fines, bien définies (photo V.48). Nous considérons ici que le degré de colmatage est faible c'est à dire qu'en épaisseur le nombre de fibres jointives est peu élevé.

➤ Mais nous identifions aussi des circonvolutions plus épaisses évoluant vers des prismes à section polygonale (photo V.49). Ici, le degré de colmatage est fort. Le nombre de fibres accolées entre elles est plus important. On peut aussi observer un colmatage des espaces existant entre les circonvolutions (photo V.50).

Pour imager cette description, nous pouvons assimiler ce phénomène à ce qui se produit lorsque les poils d'un pinceau sont colmatés par de la colle. Tout ceci est valable aussi bien pour les formes simples que pour les zones supérieures des assemblages du faciès "chou-fleur".

##### a.2: Morphologie interne des structures en circonvolution

Précédemment, nos observations ne reflétaient que la morphologie externe du trait. Un exemple ouvert (photo V.51) nous permet d'observer l'organisation interne.

Il s'agit d'une forme simple, "éclatée" dont on observe au premier plan un reste de structure en circonvolution. Cette vue interne montre la présence de faisceaux épais de 30  $\mu\text{m}$  de long. Ils ont une orientation radiale.

Visuellement, nous distinguons deux sortes de faisceaux, des faisceaux planaires et des faisceaux coniques.

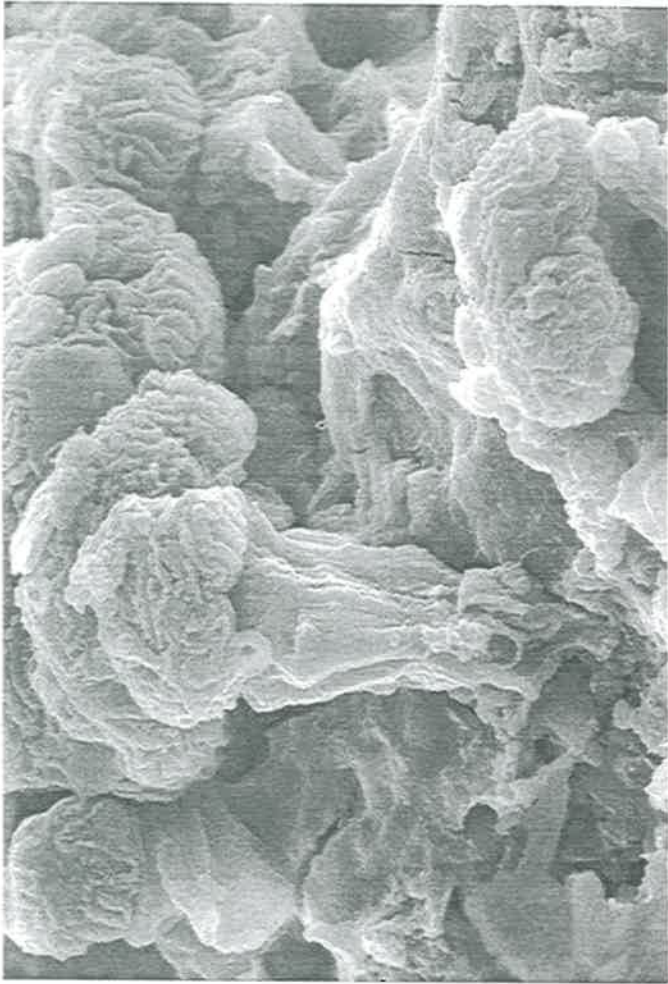


photo V.47: Facies chou-fleur, structure en circonvolution surmontant une structure en faisceau

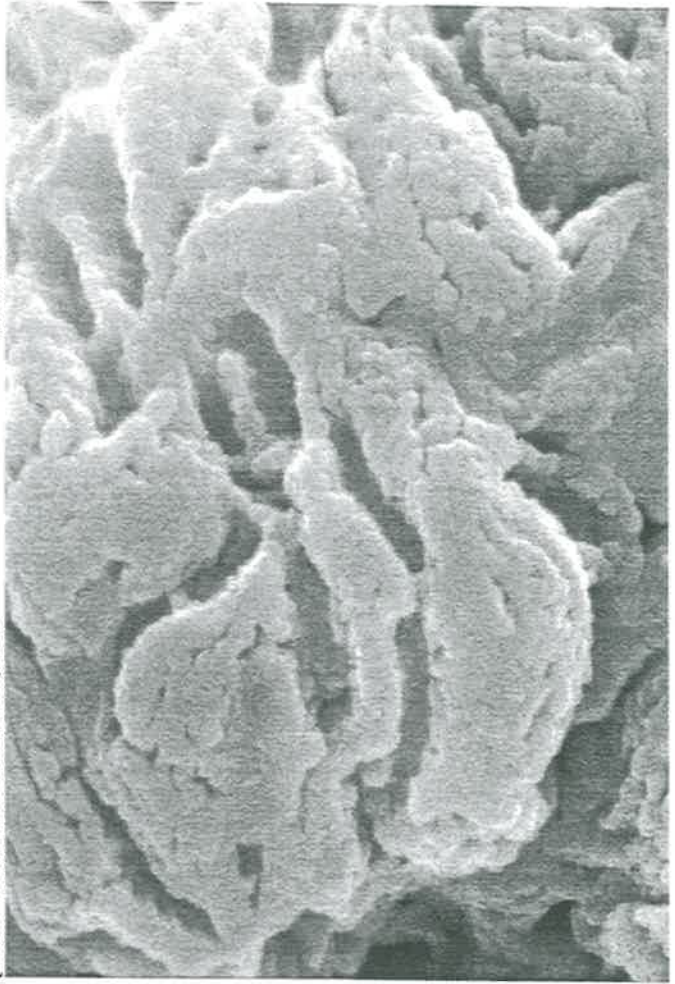


photo V.49: Prismes à section polygonale

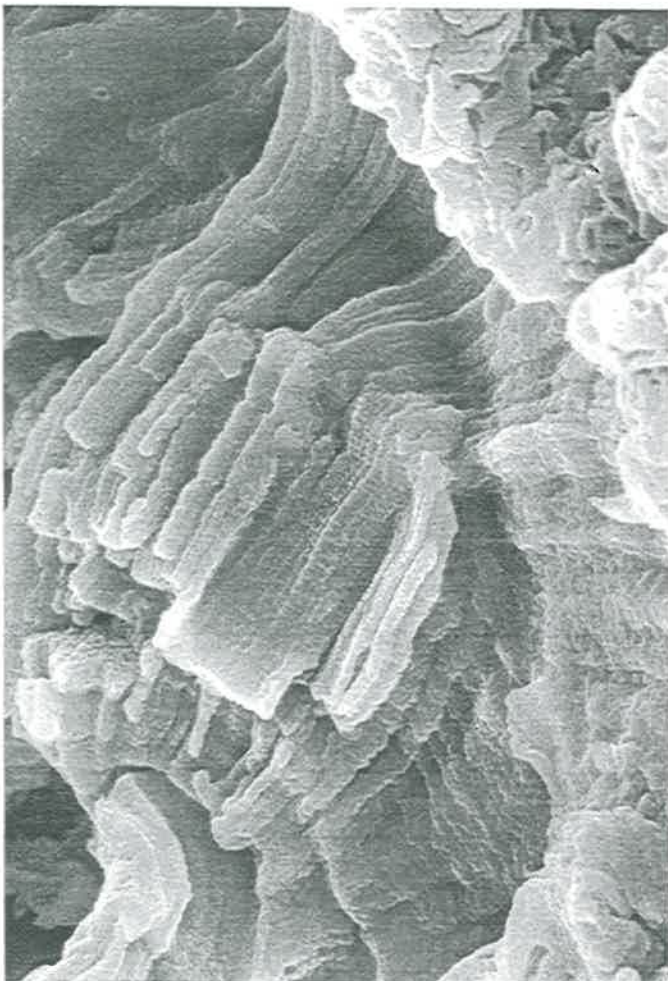


photo V.46: Faisceaux présentant des renflements

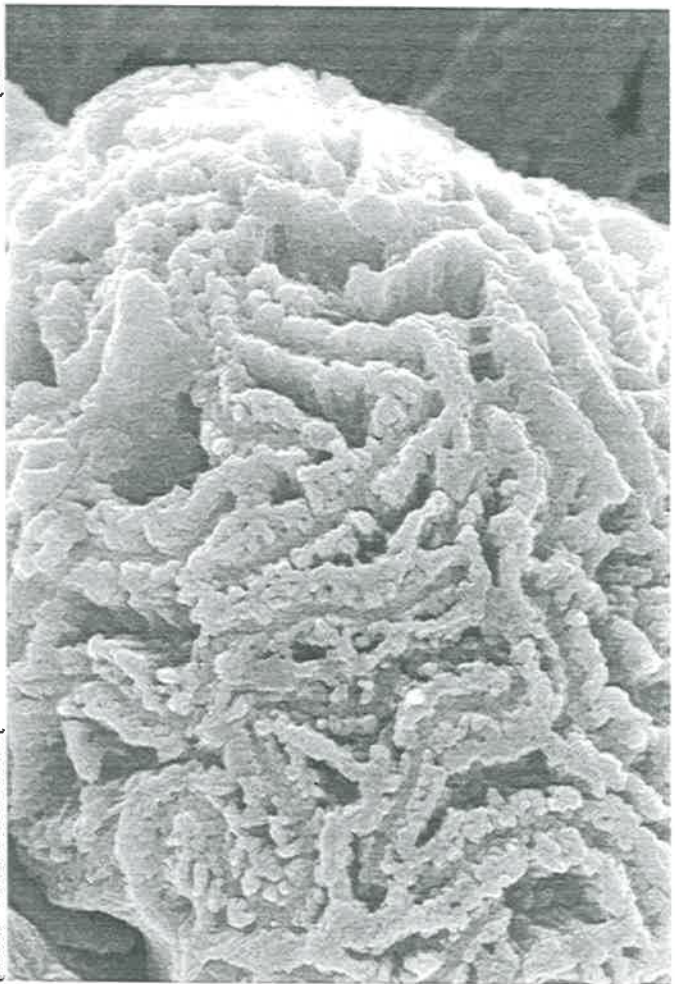


photo V.48: Détail de la structure en circonvolution, fine et bien dessinée

➤ Les faisceaux planaires (P) (photo V.52) s'organisent parallèlement, ce qui donne un aspect feuilleté. Leur surface paraît légèrement granuleuse. Mais c'est surtout l'aspect fibreux (photo V.53) de ces faisceaux qui est prédominant. Le diamètre des fibres est de 0,2  $\mu\text{m}$ . Elles peuvent s'associer pour donner des structures plus grossières. Ces fibres semblent elles-même être composées de grains de 0,1  $\mu\text{m}$  de diamètre. Par la suite, nous employerons de préférence le terme pseudo-fibres pour les définir.

➤ Dans les faisceaux "coniques" (C) identifiables en arrière plan sur la photo V.51, la présence de pseudo-fibres est beaucoup moins nette. Nous observons plutôt des cônes divergents possédant une surface granuleuse et dont la base fait 2  $\mu\text{m}$ . Ces faisceaux sont affectés par de nombreuses déchirures qui sont soit perpendiculaires soit parallèles au sens d'allongement des faisceaux.

☞ Au niveau d'une déchirure perpendiculaire (photo V.54), nous constatons que la paroi des faisceaux est constituée de grains dont le diamètre est de 0,1  $\mu\text{m}$ . L'épaisseur de cette paroi est d'environ quatre grains. L'intérieur semble creux. Ce qui frappe dans cette cassure, c'est l'absence de lien entre les grains constituant chaque pseudo-fibre.

☞ Dans un faisceau adjacent, en bordure d'une déchirure parallèle (photo V.55) au sens d'allongement du faisceau, des pseudo-fibres fragmentées sont présentes. Elles sont comme toujours constituées de grains juxtaposés. L'ouverture laisse apparaître à l'intérieur du faisceau de nombreux grains qui ne possèdent pas d'organisation particulière. Il semblerait donc qu'extérieurement les grains s'organisent et constituent des fibres en longueur et des rangées perpendiculaires. Un colmatage plus ou moins fort vient homogénéiser la surface et consolider la structure. Ceci constituerait une sorte d'enveloppe. Ce phénomène est observable sur la photo V.56 où l'extérieur du faisceau est relativement lisse tandis que l'intérieur est composé de grains sans organisation particulière ou formant discrètement quelques pseudo-fibres. Ce manque d'organisation interne ne pourrait-il pas être dû à un démantèlement des structures fibreuses présentes initialement ?

➤ En conclusion:

➤ Les structures en circonvolution sont composées d'un assemblage de pseudo-fibres ayant une orientation radiale. Celles-ci sont constituées de grains de 0,1  $\mu\text{m}$  de diamètre, arrangés en chapelet. Des analyses chimiques effectuées ponctuellement au cours de ces observations au MEB montrent que le fer est le seul élément majeur dans ces

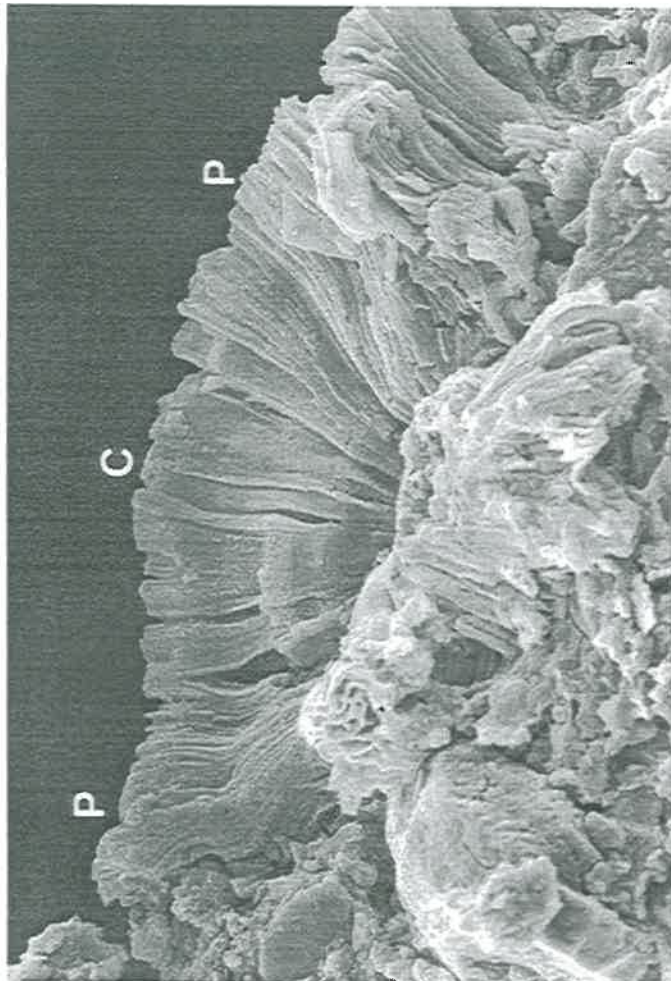


photo V.51: Forme simple éclatée montrant la morphologie interne

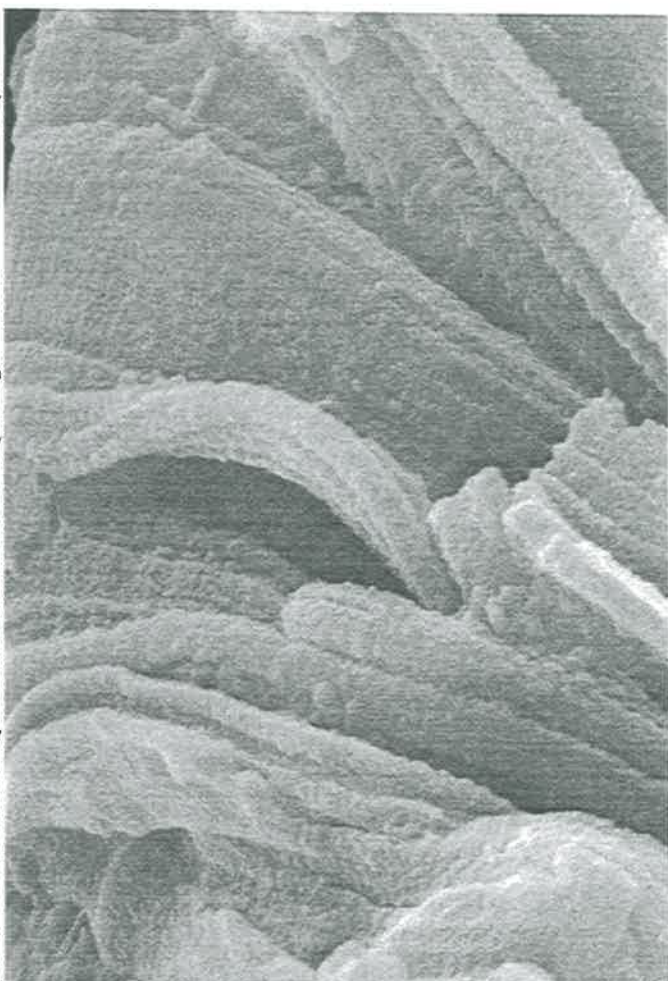


photo V.53: Aspect fibreux des faisceaux planaires

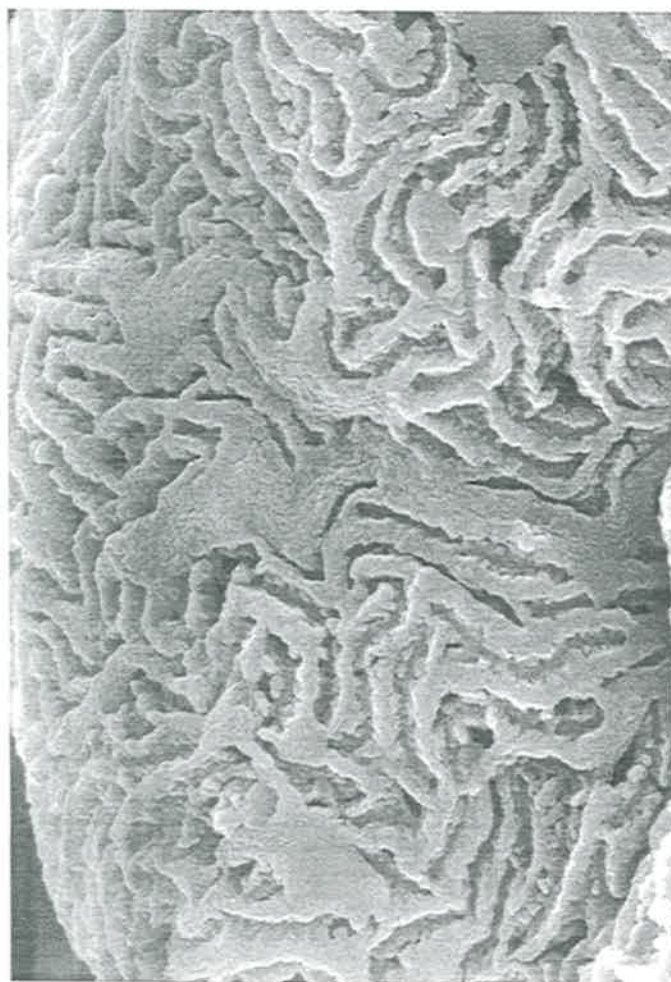


photo V.50: Colmatage entre les circonvolutions

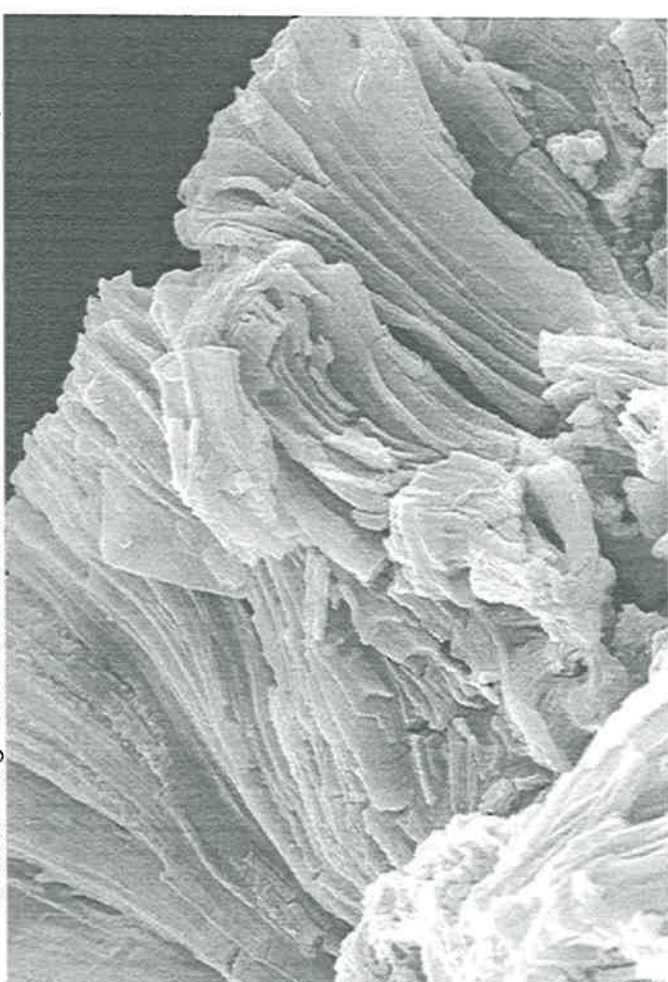


photo V.52: Faisceaux planaires

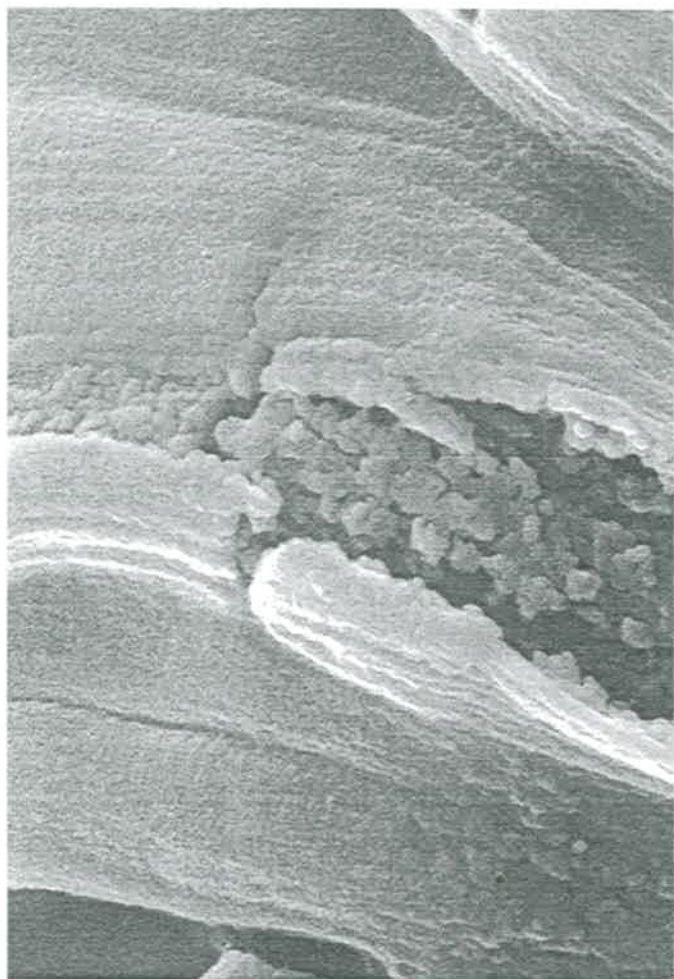


photo V.55: Faisceau conique, déchirure parallèle 1 μm

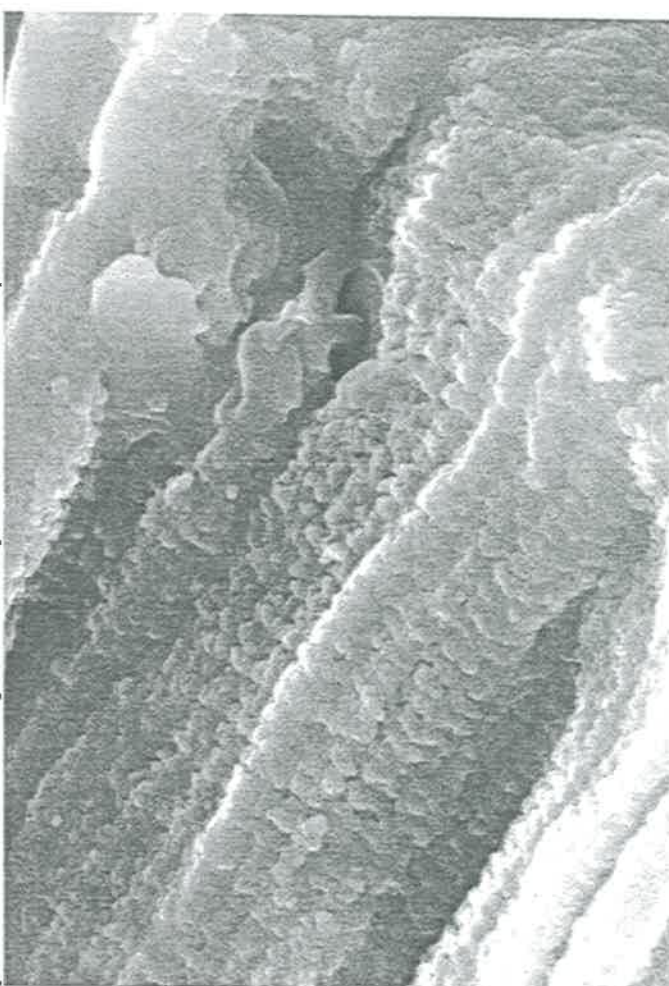


photo V.57: Organisation dans les trois directions 1 μm

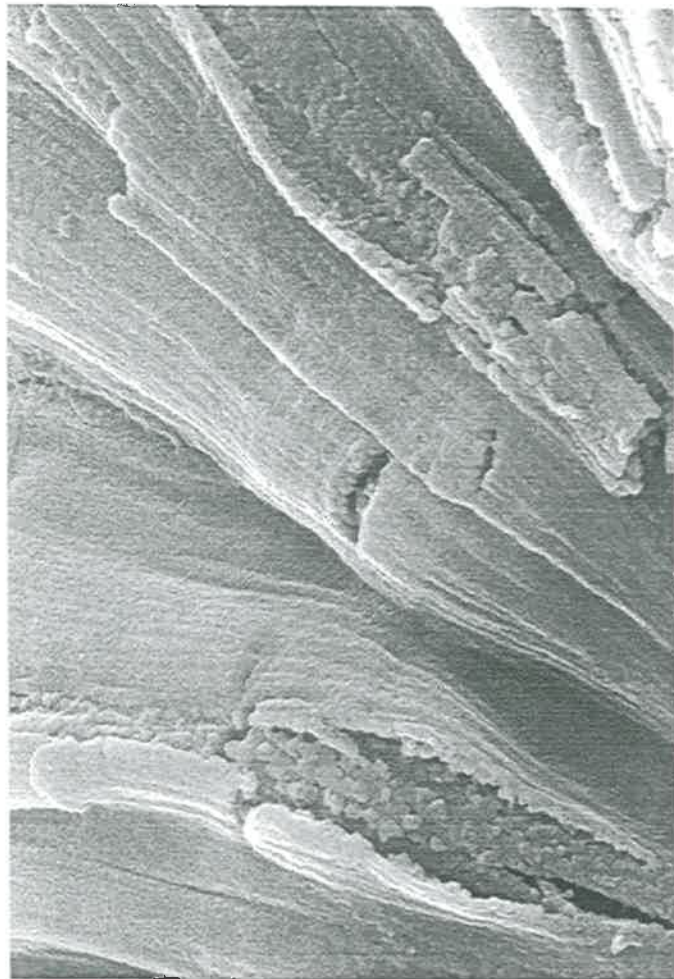


Photo V.54: Faisceaux coniques, déchirure perpendiculaire 2 μm

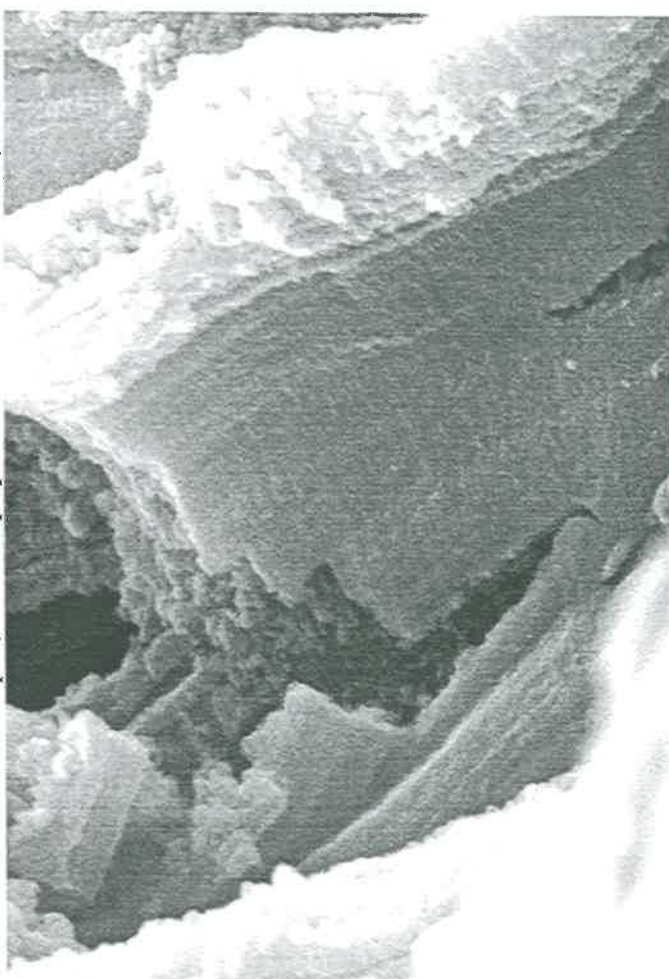


photo V.56: Faisceau conique avec une enveloppe externe et désorganisation interne 1 μm

structures. Il est donc vraisemblable que les grains présents correspondent à des hydroxydes de fer précipités.

➤ Les pseudo-fibres peuvent rester bien individualisées ou alors s'associer latéralement et construire ainsi des faisceaux planaires ou coniques, ayant toujours une orientation radiale. L'intérieur de ces faisceaux montre souvent une nette désorganisation des grains. Il ne reste aucune trace d'organisation en fibre. Cette absence d'organisation pourrait éventuellement résulter du démantèlement des structures fibreuses constituant le faisceau à l'origine. Ceci traduirait alors un vieillissement des structures. Ce phénomène s'accorderait avec le fait que la structure en éventail (s.s.) soit éclatée et non bien fermée comme les autres. Mais ceci reste une hypothèse.

➤ En surface, les pseudo-fibres s'accrochent entre elles et dessinent des circonvolutions. La morphologie de ces dernières va dépendre de l'intensité du colmatage. Celle-ci était évaluée par le nombre de pseudo-fibres regroupées. Mais tout ceci peut être sous l'influence d'une précipitation d'hydroxydes de fer qui peuvent effectivement venir colmater la surface et coller les fibres entre elles. Ceci dépendra de l'abondance d'hydroxydes précipités. Le colmatage peut aussi être à l'origine de la formation des faisceaux, en provoquant un accollement latéral des fibres.

En résumé, l'étude de cet exemple intermédiaire nous apporte plusieurs éléments nouveaux.

➤ Le premier est que les formes simples considérées à partir d'observations de surface comme constituées de fibres individualisées, peuvent en fait être composées de faisceaux; ces derniers résultant d'un assemblage de fibres.

➤ Le deuxième point est que les faisceaux comme les fibres sont constitués de grains dont le diamètre est relativement constant, de l'ordre de  $0,1\mu\text{m}$ .

➤ Enfin, le troisième élément nouveau est que l'intérieur des faisceaux est constitué de grains désordonnés et non plus de fibres comme en surface. Cette destruction des fibres peut être correspondre à un vieillissement des structures en éventail (s.l.).



### *b: Détail de la structure en faisceau*

Il s'agit d'une juxtaposition de faisceaux plus ou moins bien individualisés dont l'épaisseur varie en général entre 0,5 et 1,5  $\mu\text{m}$ , ou jusqu'à 4  $\mu\text{m}$  dans certains cas. A de faibles grossissements, la surface des faisceaux apparaît granuleuse. Des observations effectuées à des grossissements de 20000 montrent que les faisceaux sont constitués en surface d'un assemblage de grains coalescents dont le diamètre est de 0,1  $\mu\text{m}$ , qui s'alignent dans trois directions de l'espace (photo V.57).

☞ Nous observons latéralement des lignes de grains juxtaposés perpendiculairement au sens d'allongement des faisceaux.

☞ Longitudinalement, on assiste à une séparation nette entre chaque ligne qui s'individualise alors. Ces lignes se superposent dans le sens d'allongement des faisceaux et font ainsi penser à des stries de croissance (photo V.58).

☞ Une individualisation de pseudo-fibres est observable parallèlement au sens d'allongement des faisceaux. Elles sont elles-même constituées de grains juxtaposés dans le sens de la longueur. Leur diamètre est compris entre 0,1 et 0,3  $\mu\text{m}$ . Le terme de pseudo-fibres a été choisi ici aussi car la structure s'apparente plus à un chapelet qu'à une vraie fibre continue.

Suivant les exemples, nous assisterons à la prédominance de l'un ou l'autre des deux derniers cas cités.

Comme l'indiquent les observations en coupe, les faisceaux ne sont pas creux et semblent être constitués d'un assemblage de fibres. Effectivement, la section d'un faisceau sur la photo V.59 montre la présence de terminaisons « aciculaires ». Rappelons également que ces faisceaux sont quasi-perpendiculaires à la paroi du vide ou légèrement divergents. Mais en aucune façon ils n'ont une orientation radiale comme dans les cas présentés dans le § a.2 ci dessus.

### *c: Contact entre les structures en faisceau et en circonvolution*

Le lien direct entre les deux n'est pas évident. Comme le montre la photo V.47, la structure en circonvolutions semble être posée sur l'assemblage de faisceaux planaires. Cette discontinuité morphologique est nette sur la photo V.45. Pourtant, les différentes observations montrent que les organisations internes sont relativement proches. C'est le niveau d'organisation supérieur, à savoir l'assemblage des pseudofibres, qui les différencie.

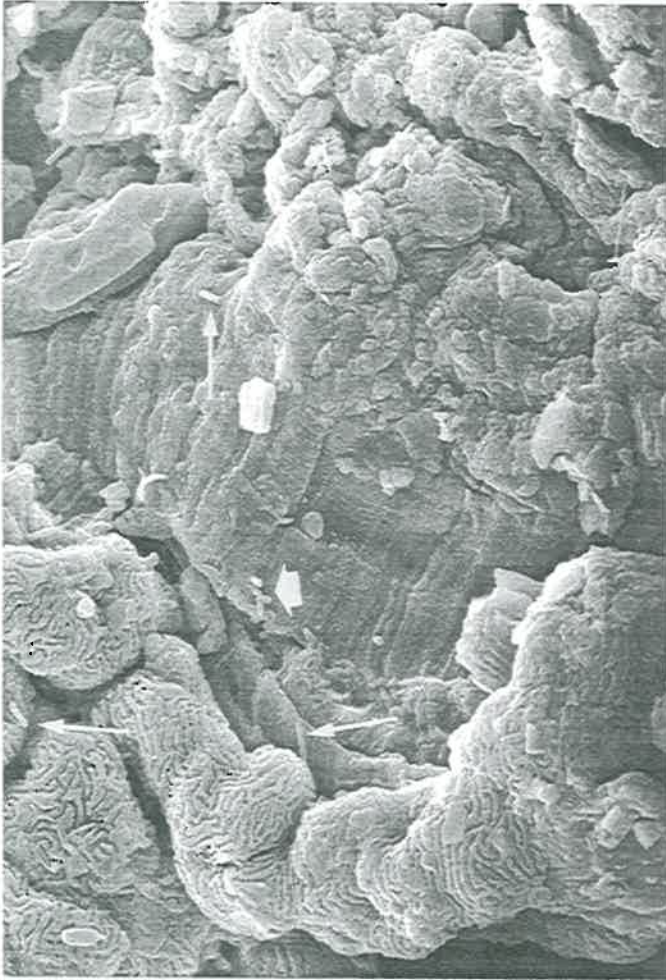


photo V.60: Présence de bactéries (trilobées)

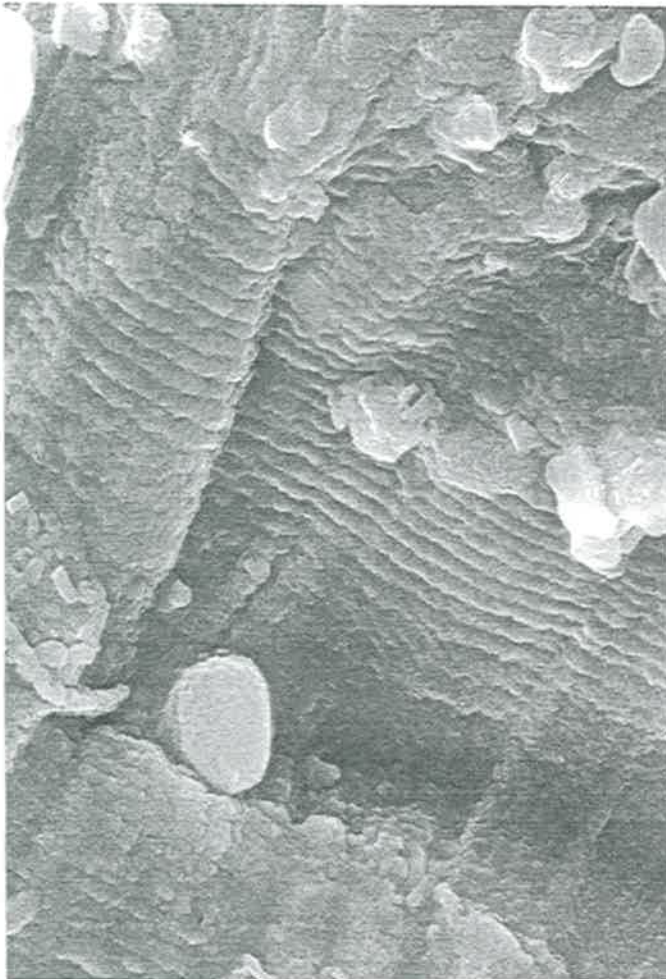


photo V.58: Stries de croissance

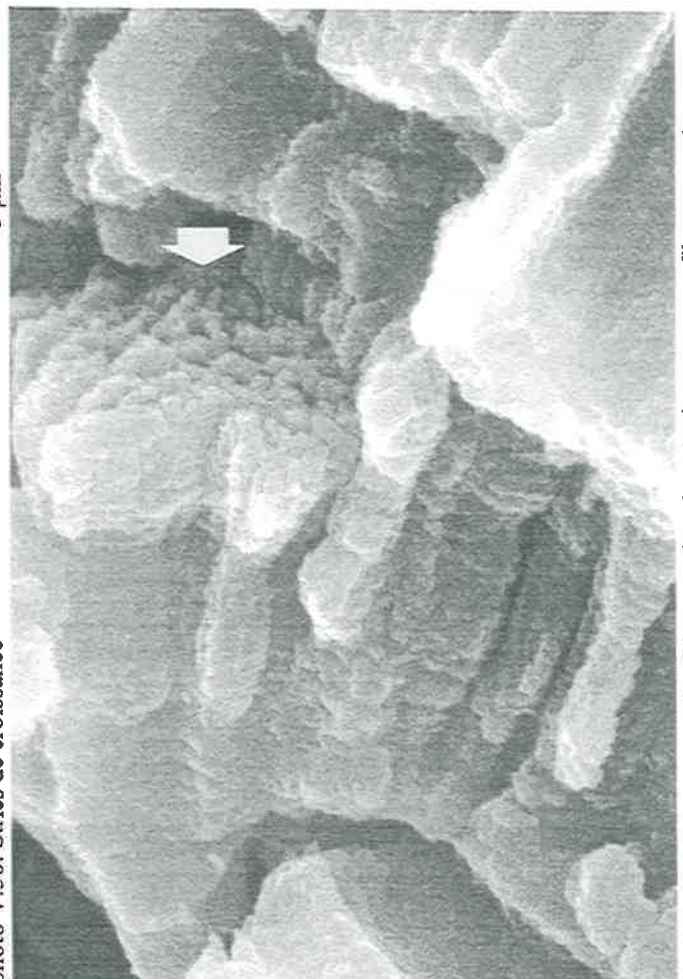


photo V.59: Vue montrant les faisceaux dans leur épaisseur, aspect fibreux

### 1.5.3: Présence de bactéries

Des bactéries de type bacille ont été observées à plusieurs reprises. Comme l'indique la photo V.60, des bactéries sont associées aux formes du faciès "chou-fleur". Un groupe de trois à quatre bactéries est identifiable à l'extrémité supérieure de la zone de faisceaux. Chacune fait  $1\mu\text{m}$  de long. Mais rien ne permet de dire à ce stade si elles jouent un quelconque rôle dans la formation de ces édifices. D'autres microorganismes, trilobés, pouvant peut-être correspondre à des bactéries sont également présents au voisinage de ces structures, mais aussi dans le substrat. Comme pour les précédentes, aucun lien direct ne peut être établi entre leur présence et l'origine des structures en éventail (s.l.).

### 1.5.4: Bilan des structures en éventail (s.l.) observées au MEB

Ces observations réalisées par cette technique d'analyse, nous ont permis de distinguer deux grands types de morphologie, les formes simples présentant en surface des circonvolutions et des formes composées encore appelées faciès "chou-fleur". A partir de là, nous identifions deux types de structures, la structure en circonvolution et la structure en faisceau. Si la première est caractérisée principalement par une orientation radiale des pseudo-fibres, la seconde est constituée par des faisceaux parfois légèrement divergents mais quasi-parallèles et disposés perpendiculairement à la paroi des pores. Ils sont sensiblement rectilignes mais peuvent présenter des renflements qui sont généralement alignés.

Même si ces structures ont une morphologie externe bien différente, il semble que l'unité élémentaire de chacune soit le grain, dont le diamètre est de  $0,1\mu\text{m}$ . Les grains s'assemblent en chapelet pour constituer des pseudo-fibres de  $0,1$  à  $0,5\mu\text{m}$  de diamètre et quelques dizaines de microns de longueur, et d'orientation variable. Dans le cas des structures en circonvolution, les pseudo-fibres sont localement colmatées ou collées entre elles par des hydroxydes de fer et elles dessinent ainsi des figures particulières. L'intensité du colmatage va avoir une action sur le dessin des circonvolutions observé en surface.

☉ Ainsi, ces structures en éventail (s.l.) peuvent être décomposées en quatre niveaux d'organisation:

- ☞ niveau 1: grain de  $0,1\mu\text{m}$  de diamètre;
- ☞ niveau 2: pseudo-fibres résultant de l'assemblage des grains en chapelet;

- ☞ niveau 3: a) pseudo-fibres restant bien individualisées ou s'accolant pour former des faisceaux, mais ayant dans tous les cas une orientation radiale = structure en circonvolution;
- b) pseudo-fibres s'accolant pour former des faisceaux parallèles et orientés perpendiculairement à la paroi des pores = structure en faisceau;
- ☞ niveau 4: a) structure en circonvolution conduisant à la formation de formes simples;
- b): association structure en faisceau / structure en circonvolution conduisant à la formation de formes composées ou facies « chou-fleur ».

## **2: Interprétations des observations obtenues sur les structures en éventail (s.l.) de l'horizon Lg**

L'interprétation de nos observations va porter essentiellement sur deux points. Le premier concerne les relations qui existent entre les diverses morphologies observées au MEB et les images obtenues sur les lames minces, quelle que soit la technique utilisée. Le second point traite de l'origine de ces formations à savoir la nature des éléments en virgule et le schéma de formation que nous souhaitons proposer.

### **2.1: Relations entre les images en microscopie optique et au MEB (images 2D/3D)**

☞ Le terme "structure en éventail (s.s.)" a été choisi dans un premier temps à partir des observations réalisées sur lames minces. Nous distinguons alors les structures en éventail (s.s.) proprement dites du trait dans son ensemble, structures en éventail (s.l.). Il découle des observations effectuées au MEB que dans l'espace ces formes ressemblent plus à un cerveau ou un chou-fleur qu'à un éventail. Dans ce cas, le terme est moins approprié. Cependant nous choisissons de conserver cette appellation de structures en éventail (s.l.) pour définir ce trait particulier dans son ensemble, quelles que soient les formes qu'il puisse prendre.

➤ Les structures en éventail (s.s.) visibles au microscope optique résultent de la coupe transversale des structures en circonvolution. Mais la section doit passer par une zone relativement centrale de l'édifice pour que l'on voit la naissance de l'éventail et les fibres divergentes. Si les fibres sont peu colmatées, l'aspect fibreux des éventails au microscope sera fin, alors que si le colmatage

est plus important, les fibres auront tendance à s'associer entre elles et l'aspect fibreux sera plus grossier. Par contre, si la coupe a lieu en bordure ou au sommet de la structure en circonvolution, nous n'observerons plus des éventails à fibres nettes mais des formes au dessin complexe et grossier (photo V.61). Ceci correspond à la vue des circonvolutions en section transversale et non plus longitudinale.

➤ Quant aux structures en faisceau identifiées au MEB, elles correspondent aux structures rectilignes visibles au microscope optique. Dans les deux cas, nous avons superposition de deux bandes parallèles. L'alignement d'anneaux de 1  $\mu\text{m}$  observé sur les lames peut se situer au niveau de cette zone de renflement ou d'inflexion que présentent localement les faisceaux (photo V.46). Mais ce qui étonne dans ces anneaux, c'est la régularité de leur taille et leur forme circulaire quasi-parfaite. Leur présence ne peut donc pas être expliquée par la section de faisceaux coudés. On n'obtiendrait pas une telle régularité. Ces anneaux témoignent donc de la présence d'éléments, présents au sein même de la structure en faisceaux, non observables au MEB qui ne fournit qu'une image de la surface des structures, et orientés perpendiculairement au sens d'allongement des faisceaux. De plus, ces éléments sont distribués selon un plan.

➤ Par contre, la discontinuité morphologique identifiée au MEB entre les structures en circonvolution superposées aux structures en faisceau, est confirmée sur les lames minces analysées en électrons rétro-diffusés par la présence d'une zone riche en fer dont la constitution est complexe et l'origine non définie.

## **2.2: Hypothèses sur l'origine des structures en éventail (s.l.)**

Dans un premier temps, nous essayerons de définir la nature des éléments en virgule. A partir de là, un schéma de formation de ces structures sera proposé.

### **2.2.1: Nature des éléments en virgule**

Il est difficile de préciser l'origine exacte de ces éléments, physico-chimique ou biologique. Nous rappelons toutefois que la présence de bactéries a été observée dans les structures rectilignes au microscope optique et au MEB. Mais elles ne peuvent constituer par leur seule présence une preuve directe. En réalité, deux hypothèses sont envisageables.

En première hypothèse, nous serions tentés de dire que ces éléments en virgule sont d'origine biologique. Il s'agirait alors de microorganismes associés à la présence du fer. Il est impossible de dire si cet élément est impliqué dans leur métabolisme ou si simplement les conditions physico-chimiques présentes seraient favorables à sa précipitation. De nombreux travaux (IVARSON et SOJAK, 1978, HOUOT et BERTHELIN, 1992) font référence au rôle des bactéries ferroxydantes, notamment dans les phénomènes de colmatage de drains. Deux genres sont généralement cités, des bactéries filamenteuses comme *Leptothrix* et des bactéries spiralées comme *Gallionella*. Qu'il s'agisse de gaines ou de spirales, rien n'est comparable à ce que l'on obtient dans nos échantillons. Nous pourrions être en présence de bactéries regroupées dans une gaine (éléments en virgule) qui se développeraient ensuite en donnant des fibres. Aucune structure comparable à un élément en virgule n'a pu être observée au MEB. Rappelons que ces éléments en virgule «baignent» dans un gel. Il n'est donc pas évident de les voir en balayage étant donné que l'échantillon est séché. Dans le cas de cette première hypothèse, les éléments en virgule ou microorganismes, seraient donc considérés comme étant à l'origine de ces structures en éventail (s.l.).

En seconde hypothèse, nous devons cependant envisager le fait que ces éléments en virgule ne constituent pas des individus bien distincts, mais que leur observation résulte en fait, de la section dans leur partie sommitale, d'autres très petites structures en éventail, reposant sur la paroi du pore qui a été sectionné. Ces éléments en virgule correspondraient donc au dessin des structures en circonvolutions coupées. Cela n'exclue pas une origine biologique à ces structures en éventail, simplement les « éléments en virgule », n'en sont plus, en tant qu'individus, à l'origine.

### 2.2.2: Schéma de formation des structures en éventail (s.l.)

Avec les informations dont nous disposons, un schéma de formation peut être proposé qui fait référence aux deux hypothèses évoquées ci-dessus.

En considérant la première hypothèse citée ci-dessus, il existerait alors au départ, dans l'espace poral, des éléments en forme de virgules pouvant se regrouper par 3 ou 4 dans un gel jaune clair renfermant du fer, ces éléments correspondant à des microorganismes. Lorsque ces derniers deviennent plus nombreux, ils s'organisent et prennent une orientation radiale et donnent un assemblage sphérique. Cet arrangement peut avoir comme conséquence de limiter l'encombrement ou bien résulter de forces d'attraction-répulsion. Cette situation correspond au cas où les assemblages

restent au centre de l'espace poral. Mais il arrive que ces éléments en virgule s'accrochent à la paroi en bordure des pores (photo V.31). Dans ce cas, l'assemblage n'a plus une organisation radiale mais divergente. Il se développe une structure en éventail (s.s.). Des éléments nouveaux peuvent venir se rajouter et compléter l'édifice. Ceci pourrait correspondre à la photo V.32.

Dans le cas de la seconde hypothèse, ce schéma de départ n'est donc pas envisageable. Par contre, par la suite, ces deux hypothèses peuvent se rejoindre, concernant la croissance de ces structures en éventail (s.l.).

Ainsi, à ce stade, des structures un peu tubulaires se développent et donnent naissance à des fibres très fines s'organisant en faisceaux (photos V.32 et V.39). Dans le cas de la première hypothèse, les « éléments en virgule » seraient à l'origine de ces structures tubulaires, alors que dans le deuxième cas, bien que l'on considère toujours qu'il s'agisse d'une origine biologique, nous ne pouvons préciser quels en sont les individus responsables. L'exemple présenté sur la photo V.40 pourrait également être une illustration de ce phénomène, à savoir le développement de fibres à partir d'un pédoncule tubulaire de 1  $\mu\text{m}$  de diamètre. Ces fibres croissent, elles s'allongent et lorsqu'elles rencontrent d'autres fibres issues d'un éventail voisin, elles se mettent en parallèle et se développent alors perpendiculairement à la paroi des vides. Sur ce support organique viendraient se fixer des hydroxydes ferriques amorphes présents sous forme de grains de 0,1  $\mu\text{m}$  de diamètre. Leur agencement dépendrait de la morphologie du support mais peut-être aussi de règles géométriques. Ceci expliquerait la présence des différents alignements identifiés au MEB.

La formation d'une deuxième série d'éventails pourrait être due à un changement des conditions édaphiques du milieu ou à l'apport d'un matériau nouveau à partir duquel se développeraient de nouvelles structures en éventail (s.s.) par le même procédé. Ceci expliquerait la discontinuité soulignée par la présence d'un matériau riche en fer et de composition complexe.

Avec le temps, le support organique peut se dégrader. La charpente ayant disparu, les assemblages de grains sont déstabilisés et s'effondrent. Ceci pourrait expliquer pourquoi à l'intérieur de certains faisceaux les grains sont désordonnés (photo V.56). Ce phénomène permettrait aussi d'expliquer la présence de formes "éclatées".

⊖ Toutes ces observations n'ont été effectuées que sur un même trait, et il est donc important compte tenu de leur nouveauté de les comparer à d'autres observations effectuées sur d'autres horizons ou d'autres sites, afin de tester leur généralité.

### **3: Analyses morphologique et chimique d'autres exemples de structures en éventail (s.l.)**

Nous considérons dans ce troisième paragraphe les structures en éventail identifiées en premier lieu dans d'autres horizons appartenant à la parcelle, FEm, BTgd et IISg localisés à l'aval, et en second lieu dans deux autres exemples, l'un issu d'un site de Bretagne (Fougères - Ille et Vilaine) et l'autre de Pologne (Lublinek - Pologne centrale).

#### **3.1: Dans le grison (FEm)**

##### 3.1.1: Au microscope optique

###### *a: Description*

➤ Les structures en éventail identifiées dans le grison, sont brun-orange à brun-rouge en lumière naturelle (photo V.62). En lumière polarisée, ce faciès est isotrope avec localement quelques taches rouges qui soulignent les extrémités des éventails. Les limites avec les pores sont diffuses. Le rouge vire alors au jaune clair. Le relief augmente en bordure.

➤ Ces structures se développent toujours perpendiculairement à la paroi et constituent des revêtements typiques le plus souvent continus, constitués soit d'éventails en monocouches, soit de couches superposées. On assiste aussi très fréquemment à un remplissage quasi-total des pores.

➤ Contrairement au cas présent dans l'horizon Lg, où les fibres étaient régulièrement jointives, elles s'associent ici entre elles pour former des fuseaux bien individualisés et séparés par de petits interstices. Ces fuseaux restent soit séparés de la base vers le sommet de l'éventail ou au contraire se rassemblent dans la bordure terminale. L'orientation des fibres est soit radiale soit perpendiculaire à la paroi des vides. On note la présence de stries concentriques bien nettes (photo V.63) qui sont souvent au nombre de 3 ou 4. Toutes ces caractéristiques vont donner lieu à des assemblages aux morphologies très diverses.



## **Planche V.6**

photo V.61: Section d'une structure en éventail (s.l.) présentant un aspect fibreux grossier correspond à une section transversales des circonvolutions.

photo V.62: Structures en éventail (s.l.) identifiées dans l'horizon pétroferrique FEm.

photo V.63: Structures en éventail (s.l.) de forme sphérique présentant des stries concentriques.

photo V.64: Structures en éventail (s.l.) dont l'organisation donne une image de « roue de charette ».

photo V.65: Exemple d'une structure en éventail (s.l.) bien ouverte dont l'angle est supérieur à 180°.

photo V.66: Superposition de bandes parallèles et de faisceaux perpendiculaires.

photo V.67: Assemblages de structures en éventail (s.l.) superposées et liées entre elles par des bandes subparallèles.

photo V.68: Forme trapézoïdale montrant à fort grossissement un aspect fibreux.



photo V.61 50μm

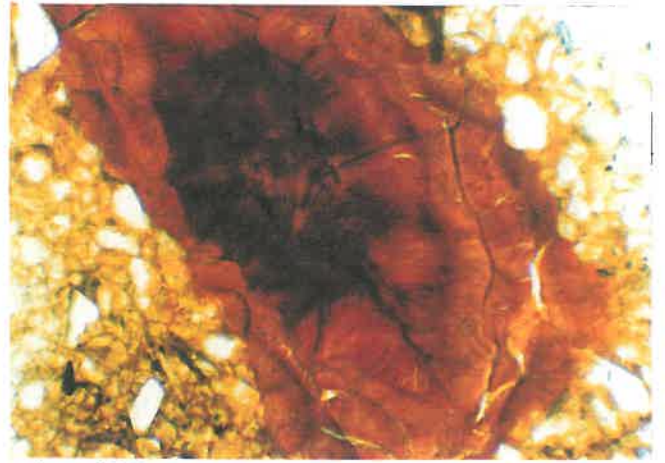


photo V.62 500μm

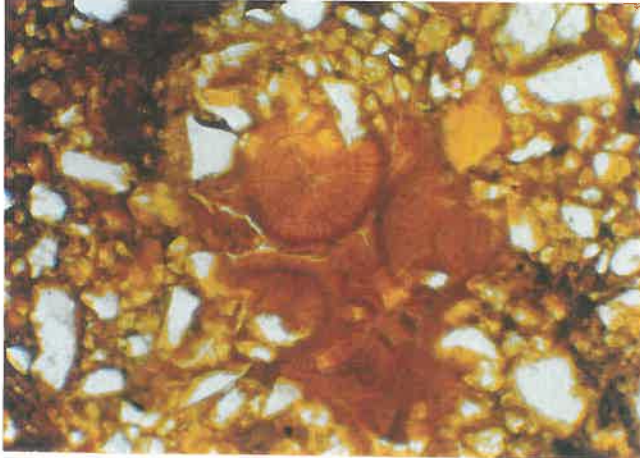


photo V.63 100μm

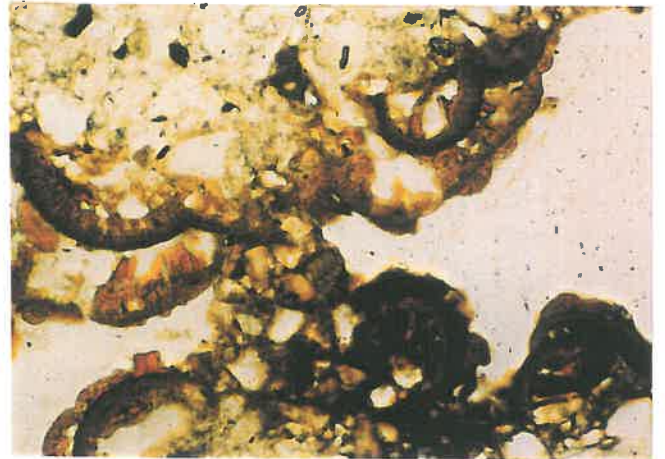


photo V.64 100μm



photo V.65 50μm



photo V.66 100μm



photo V.67 100μm

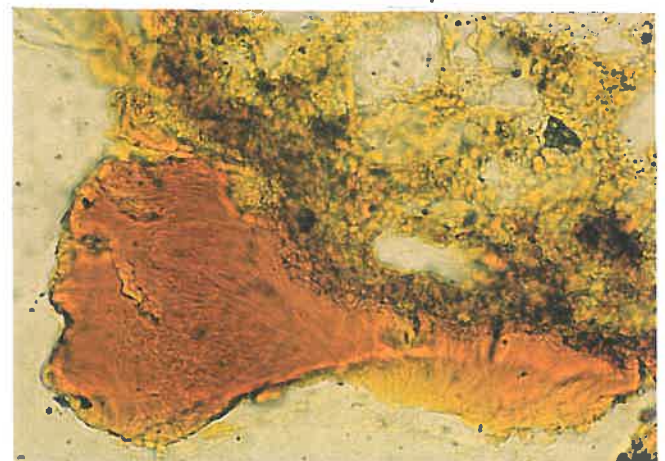


photo V.68 50μm

☞ Les éventails simples possèdent fréquemment une morphologie en « roue de charette » (photo V.64). Les fuseaux, bien séparés, sont bordés d'une bande fine perpendiculaire aux fuseaux qui délimite alors l'arrondi de l'éventail. Ces fuseaux présentent des arcs, fragments de stries concentriques citées précédemment. A fort grossissement, (40X10) ces dernières semblent correspondre à un renflement qui donne une légère ondulation dans le fuseau. Ce type d'éventail peut se superposer en deux ou trois couches, et les éventails sont généralement bien ouverts avec un angle faisant presque 180 degrés (photo V.65).

☞ Lorsque les fibres se développent perpendiculairement à la paroi, ce que nous avons nommé précédemment structure rectiligne, les assemblages formés ressemblent à des palissades. Plusieurs couches peuvent aussi se superposer. On obtient ainsi une succession de fuseaux perpendiculaires limités par des bandes parallèles à la paroi (photo V.66).

☞ Il arrive que toutes ces formations s'assemblent et constituent des structures complexes où l'on observe alternativement des rangées d'éventails reliées à des bandes parallèles par des fuseaux perpendiculaires (photo V.67).

➤ Si toutes ces morphologies ont un aspect fibreux bien marqué dès les faibles grossissements, il existe aussi de nombreux cas où la présence de fibres n'est discernable qu'à de forts grossissements. Les éléments concernés n'ont plus une forme en éventail mais trapézoïdale. Ils sont rarement isolés (photo V.68).

➤ On observe fréquemment au centre des pores ou dans le cas de remplissages, non plus des éventails mais des sphères. L'organisation radiale de l'élément est nette mais les fibres sont beaucoup plus grossières et laissent souvent la place à de petits amas vermiformes. D'après les informations recueillies précédemment, ces figures traduiraient la coupe en surface de structures en circonvolution situées sur les parois inférieures.

➤ Les dimensions de tous ces assemblages sont très variables suivant qu'il y a superposition ou non. Toutefois, le rayon moyen des éventails est toujours de l'ordre de la cinquantaine de microns.

➤ L'ensemble de ces structures occupe 3 à 4% de la surface totale de la lame.

➤ Localement, les structures en éventail peuvent être recouvertes par un matériau argileux résultant alors d'un lessivage secondaire et postérieur à la formation de ces structures.

*b: Comparaison avec les structures en éventail de l'horizon Lg*

Dans les deux cas, nous retrouvons les deux structures, en éventail et rectiligne. Quelques éléments cependant différencient les deux exemples. Tout d'abord, les couleurs des structures en éventail dans le grison sont plus sombres et les teintes plus brunes que dans l'horizon Lg. Les fibres constituant les éventails ne sont plus coalescentes mais définissent des fuseaux fibreux bien séparés les uns des autres. Les assemblages, qu'ils soient rectilignes ou en éventail ne sont plus réguliers mais marqués par des stries concentriques. De plus, des bandes assez fines, perpendiculaires au sens des fuseaux viennent délimiter les différentes structures et séparer les différentes couches. Ces phénomènes de superposition sont beaucoup plus fréquents dans le grison que dans l'horizon Lg, surtout pour les structures en éventail. Ces derniers sont généralement plus ouverts. Ce trait pédologique est plus abondant dans le grison.

3.2.1: Analyse chimique à la microsonde électronique

Des analyses ont été effectuées ponctuellement sur des structures en éventail simples (photo V.69). Les résultats sont présentés dans le tableau V.2. Il apparaît clairement que quatre éléments sont présents, Fe, Si, Al et P. Une carte de répartition élémentaire (photo V.70) montre qu'autour de la structure en éventail centrale, Si et Al sont associés, probablement au sein d'une même phase minérale argileuse. Le fer souligne évidemment la forme de la structure en éventail étudiée. Et nous constatons que la répartition du phosphore est tout à fait superposable à celle du fer. La présence du P est donc liée à l'élément fer. Ce peut être le cas ici où le P serait adsorbé à la surface de la phase solide ferrifère. De nombreux travaux traitent de ces phénomènes d'adsorption du phosphore à la surface des "oxydes" de fer (NANZYO, 1985, JONASSON *et al*, 1988, TORRENT *et al*, 1994).

A la suite de ces analyses, nous avons traité la lame mince non couverte avec un réactif chimique, le CBD (voir le chapitre III). Le but est d'éliminer le fer présent dans ces structures par dissolution. La durée du traitement est d'environ une vingtaine d'heures. Il ne s'agit pas ici de suivre une cinétique de dissolution, mais simplement de déferrifier le matériau. Sur l'exemple choisi, deux structures en éventail figurent côte à côte. Nous avons arrêté le traitement lorsqu'une des

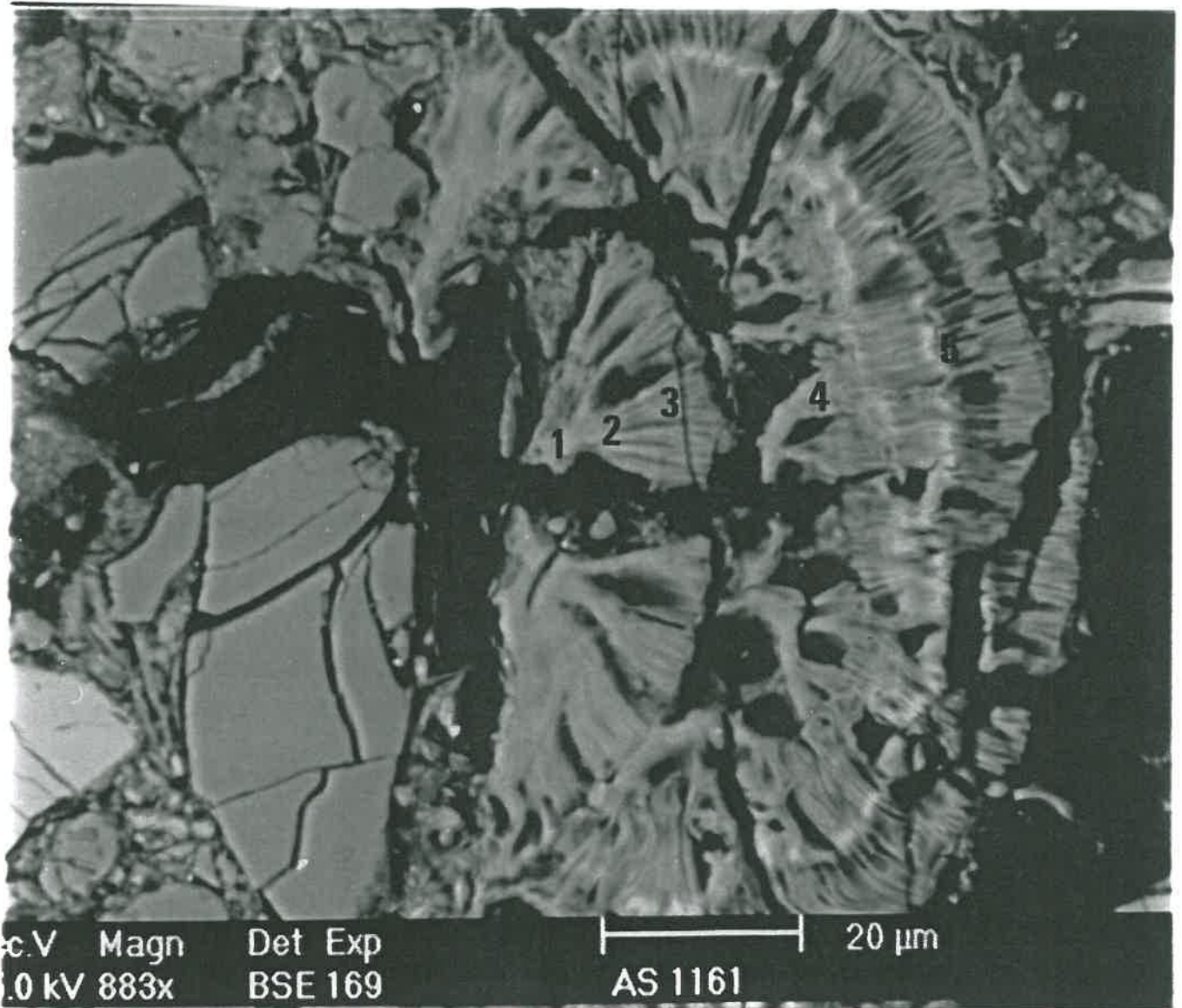


photo V.69: Structure en éventail localisée dans l'horizon FEm observée en électrons rétrodiffusés. Les chiffres de 1 à 5 indiquent les points d'analyse effectués à la microsonde électronique (cf. tableau V.2).

Tableau V.2: Teneurs en fer, silice, aluminium et phosphore exprimées en % d'atomes. sites d'analyse positionnés sur la photo V.69

| SITES | ELEMENTS |     |     |     |
|-------|----------|-----|-----|-----|
|       | Fe       | Si  | Al  | P   |
| 1     | 18,1     | 9,8 | 9,2 | 1,3 |
| 2     | 33,1     | 5,6 | 2,4 | 1,9 |
| 3     | 28,5     | 6,9 | 3,8 | 2   |
| 4     | 29,5     | 4,8 | 5   | 2,6 |
| 5     | 25,1     | 8,8 | 5   | 1,7 |

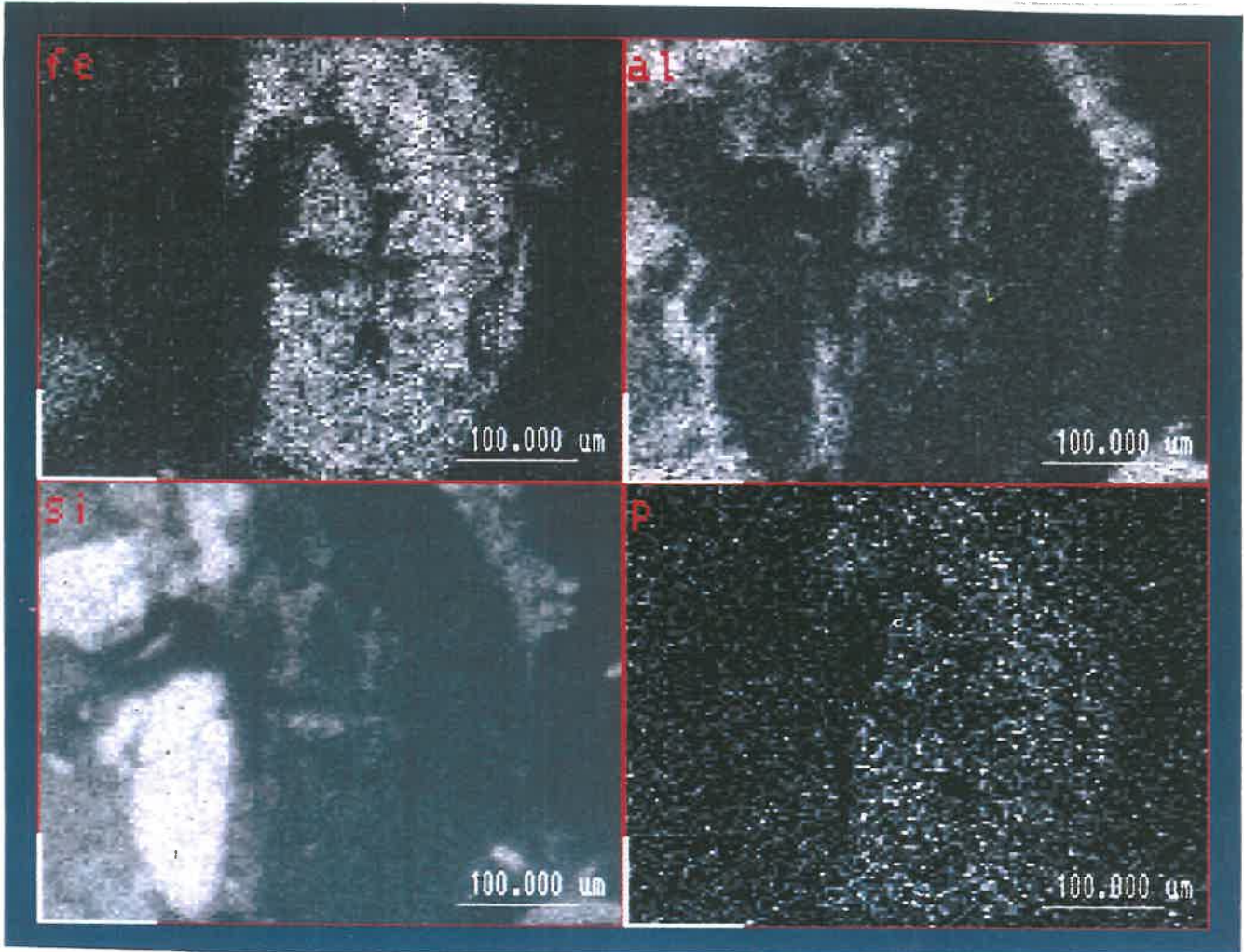


photo V.70: Carte de répartition élémentaire. Analyses effectuées à la microsonde électronique.

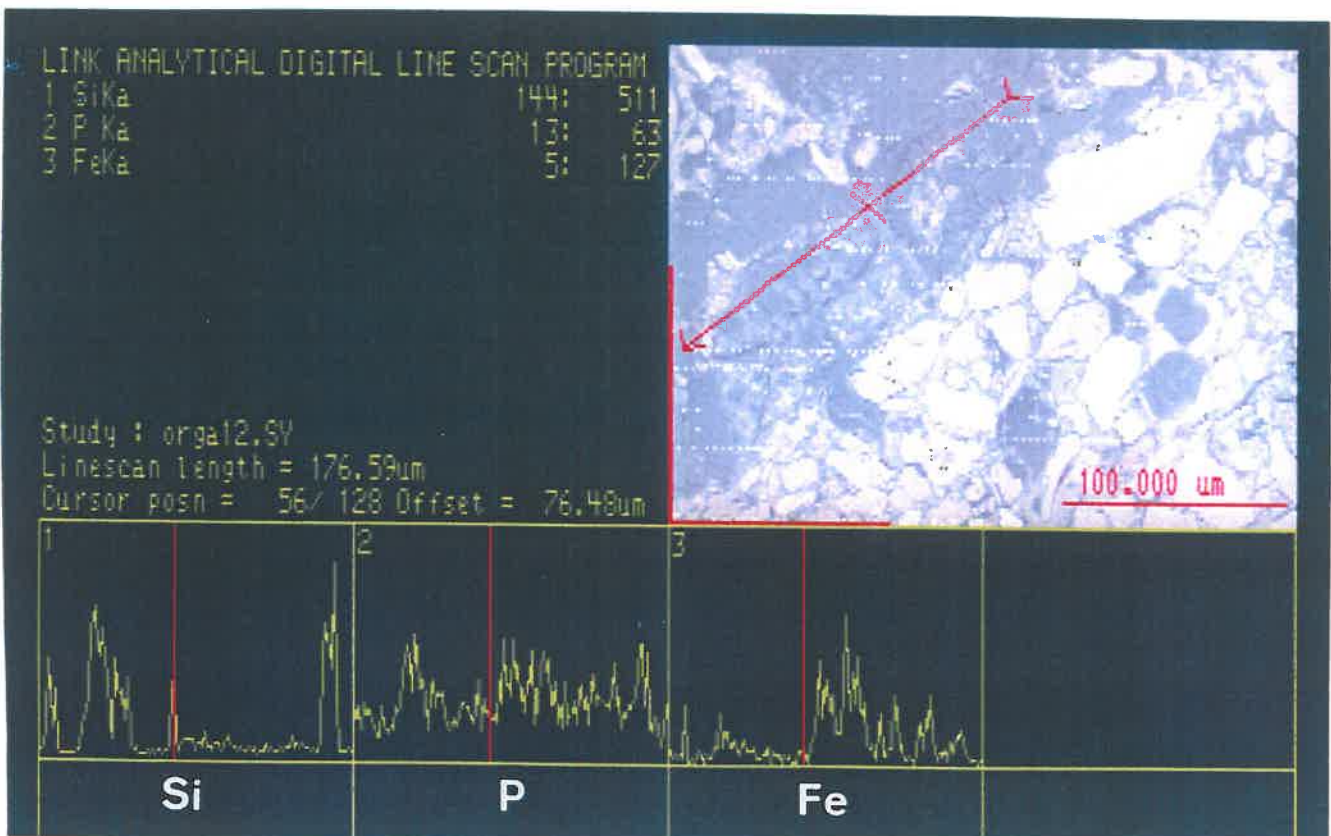


photo V.71: Transect sur deux structures en éventail: première structure: déferrifiée; deuxième structure: encore imprégnée par le fer.

figures a été quasiment déferrifiée, l'autre restant imprégnée. Il est alors possible de comparer les deux. Un transect a été effectué à cheval sur les deux structures (photo V.71). Trois éléments ont été analysés, Si, P et Fe. La silice est présente uniquement lorsque le transect traverse une zone détritique mais pas dans les structures proprement dites. La répartition du fer traduit bien la présence d'une structure déferrifiée et l'autre non. Quant au P, il est présent en faible quantité mais est plus abondant dans la structure en éventail non déferrifiée que dans celle qui est déferrifiée. Toutefois, un pic de P est à signaler dans la première structure. Son emplacement correspond à un petit pic dans le spectre du fer. Cette étude montre encore l'association fer-phosphore. Ce dernier est probablement adsorbé à la surface des composés du fer amorphe puisqu'il disparaît lorsque le fer est dissous.

Il faut également remarquer l'empreinte laissée dans la résine par la structure après la dissolution. Elle résulte de l'occupation par la résine de l'espace ménagé entre les fibres. En élargissant cette vision de choses, cela signifie que ces structures peuvent offrir une grande surface réactionnelle dans les échanges solide-solution. On peut trouver là une explication à l'adsorption du phosphore sur ces structures.

### 3.2: Dans les horizons BTgd et IISg

Ces deux horizons ont les mêmes caractéristiques que les horizons BTgd et IISg décrits dans le chapitre IV. Nous considérons ce cas à part car les structures ont été identifiées dans des horizons de la parcelle mais pas au niveau de la fosse A. Ces horizons sont localisés à l'aval de la parcelle et identifiés dans la même fosse. Le bloc utilisé pour la confection de la lame mince de l'horizon IISg a été prélevé entre 98 et 114 cm de profondeur et celui de l'horizon BTgd entre 70 et 79 cm de profondeur.

Les différentes structures en éventail observées dans ces deux horizons n'apportent pas d'éléments nouveaux. Comme elles sont semblables dans les deux cas, nous ne détaillerons qu'un exemple issu de l'horizon BTgd. L'intérêt est plus ici de signaler la présence de ces structures dans ces horizons et à ce niveau de la parcelle que d'en faire une description très précise.

Cet éventail (photo V.72) est jaune doré en lumière naturelle. Ses teintes de biréfringence sont vives (second ordre). Le relief est plus élevé au contact avec le vide. Les limites sont nettes. Il s'agit ici d'un éventail unique.

Les fibres sont régulières et bien toutes coalescentes. Elles sont divergentes à la base de l'éventail et s'orientent ensuite perpendiculairement à la paroi. Cette organisation disparaît à l'extrémité la plus fine, qui présente un aspect ponctué. Le développement des fibres est limité vers le vide par une bande de  $3\mu\text{m}$  d'épaisseur, perpendiculaire aux fibres et présentant des stries. Cet éventail ne comporte pas de stries concentriques comme dans le cas précédent.

Il s'étend sur une longueur de  $120\mu\text{m}$  et a une épaisseur de  $50\mu\text{m}$ .

Les structures en éventail sont peu abondantes dans les deux horizons. Un seul exemple a été identifié sur la lame mince de l'horizon BTgd. Dans le IISg, même si les structures sont plus nombreuses, elles n'occupent pas plus de 1% de la surface de la lame.

### **3.3: Bilan des structures en éventail identifiées dans la parcelle**

Ces structures en éventail ont été identifiées dans quatre horizons différents, dans l'horizon Lg présent dans la fosse A, dans l'horizon FEm et dans les horizons BTgd et IISg localisés à l'aval de la parcelle. Tous ces horizons possèdent des caractéristiques morphologiques variées. L'apparition de ces structures en éventail ne paraît pas dépendre du taux de matière organique. En effet, elles sont présentes aussi bien dans l'horizon de surface organo-minéral que dans des horizons plus profonds où le taux de matière organique est beaucoup plus faible (voir § II). En revanche, l'état d'oxydo-réduction de l'horizon semble avoir une influence plus directe. Aucune structure en éventail n'a été observée dans les horizons à caractère réductique, même au voisinage des microsites oxydés. Un potentiel redox trop faible pourrait donc être un facteur limitant pour la formation de ces structures.

Comme une synthèse a déjà été proposée plus haut (§ 2), nous n'allons pas revenir ici sur la morphologie de ces structures définie en microscopie électronique à balayage. En revanche nous allons présenter un bilan des observations fournies par les lames minces étudiées en microscopie optique. Mis à part pour l'horizon FEm où ces structures occupent 3 à 4% de la surface de la lame, ce trait particulier est peu abondant. Les structures en éventail observées dans les horizons BTgd et IISg sont très semblables. Il ne s'agit pas de revêtements mais plutôt d'éventails isolés. Les fibres sont fines, régulières et coalescentes. En cela, elles ressemblent aux structures présentes dans l'horizon Lg. Les assemblages y sont effectivement bien homogènes. Par contre, les structures présentes dans l'horizon FEm ont des formes beaucoup plus variées avec des superpositions très fréquentes. Les éventails sont généralement plus ouverts. Mais surtout les fibres ne sont plus systématiquement



## Planche V.7

photo V.72: Structure en éventail (s.l.) jaune doré présentant des fibres régulières et coalescentes observée dans l'horizon BTgd à l'aval du versant étudié.

photo V.73: Structures en éventail identifiées sur le site de Fougères, présentant des limites diffuses avec le pore et un fort relief.

photo V.74: Revêtements discontinus constitués par des structures en éventail (s.l.).

photo V. 84: Structures en éventail (s.l.) observées dans les nodules phosphatés (Pologne). Association de structures en éventail de petite taille et de couleur brune, et de structure en éventail plus développées et de couleur jaune clair.

photo V.85: Exemple de structures en éventail (s.s.) de couleur brune. Les éventails sont bien ouverts. L'aspect fibreux est grossier

photo V.86: Exemple de structures en éventail de couleur jaune clair, bien développées et remplissant la quasi-totalité du pore.

photo V.87. Détail des structures en éventail jaune clair montrant des stries de croissance et de nombreuses fractures. Certains fragments s'individualisent (angle supérieur gauche de la photo).

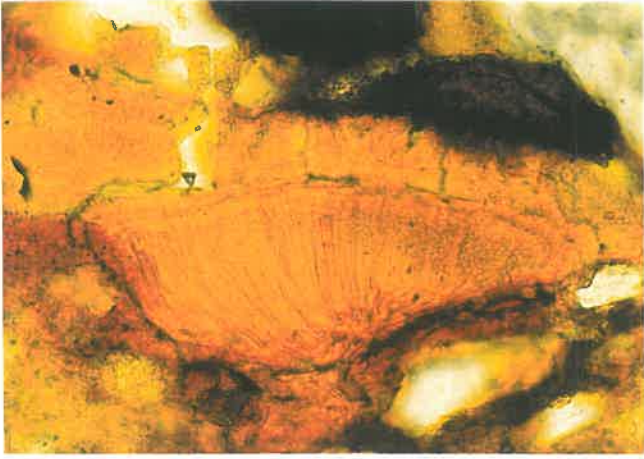


photo V.72 50µm

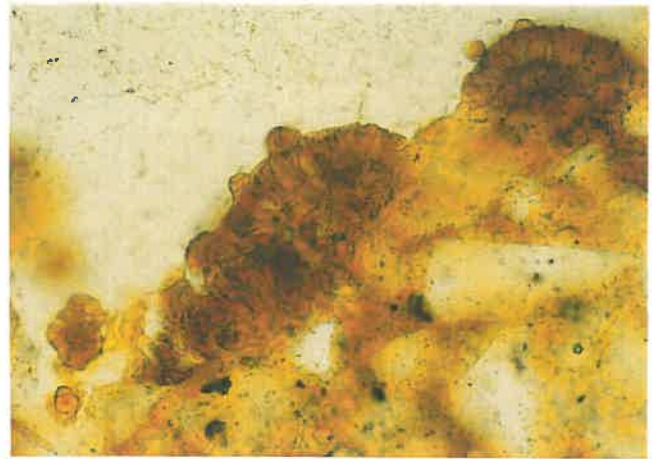


photo V.73 50µm

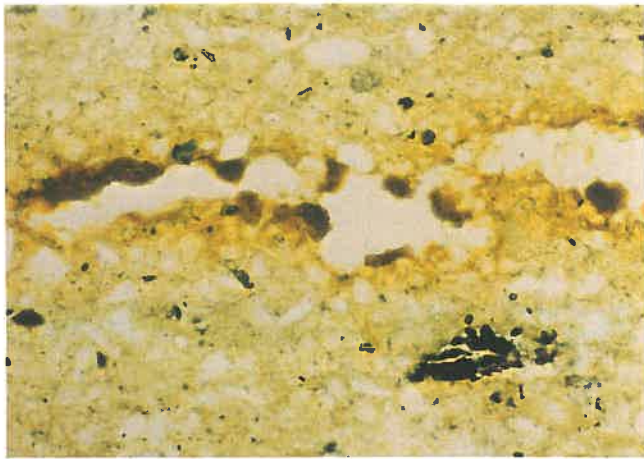


photo V.74 100µm

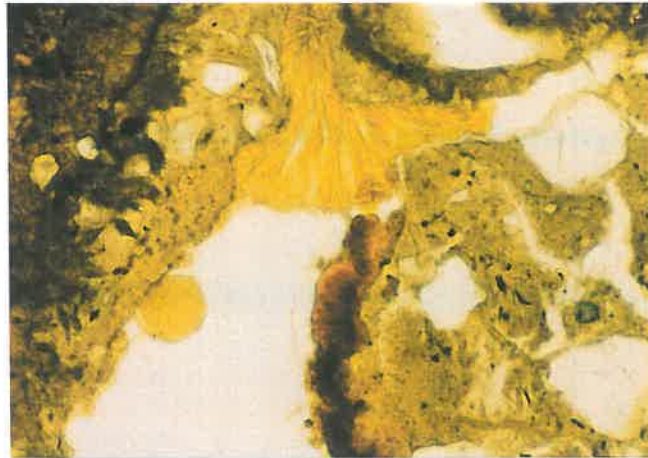


photo V.84 100µm

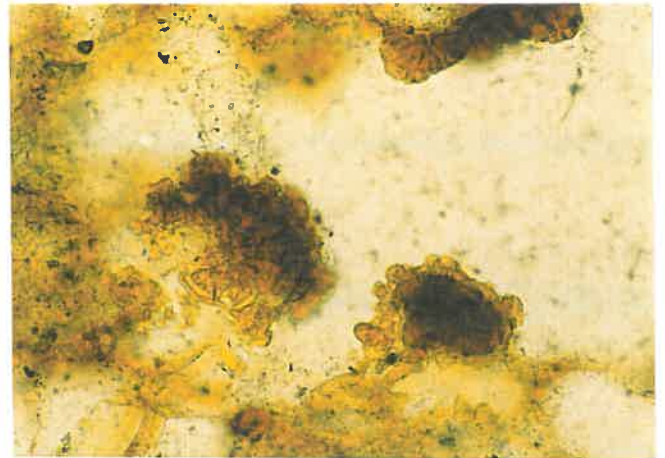


photo V.85 50µm

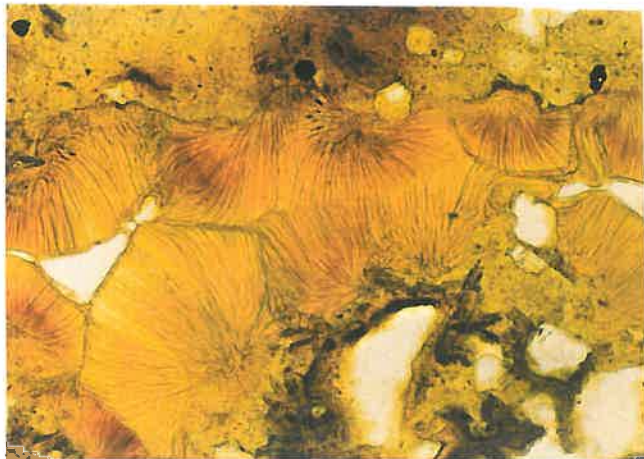


photo V.86 100µm

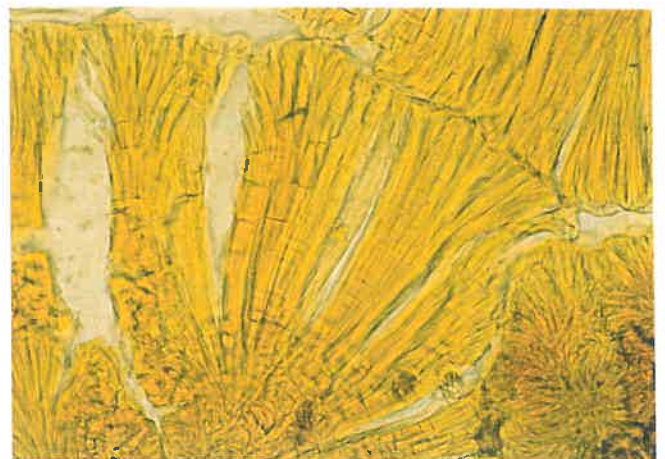


photo V.87 50µm

coalescentes. Elles se séparent et forment alors des fuseaux. Nous observons ainsi des figures très particulières. Dans ces deux derniers exemples, les structures en éventail constituent des revêtements qui peuvent aller jusqu'au remplissage complet de l'espace poral. Quant à la couleur, elle varie suivant les cas. Si dans les horizons BTgd et IISg, les éventails sont essentiellement jaunes, ils sont rouge-orange dans l'horizon Lg et brun-orange dans l'horizon FEm. Mais dans tous les cas, les teintes sont vives.

Un fait important à souligner est l'association fer-phosphore pour les structures en éventail localisées dans l'horizon FEm. Tout laisse à penser que le phosphore est adsorbé à la surface des structures. Mais rien de semblable n'est remarquable dans l'horizon Lg. Rappelons cependant que l'horizon FEm est localisé dans une parcelle cultivée en maïs, tandis que la fosse A a été ouverte dans une parcelle laissée en prairie permanente. Dans la première situation, on a un apport en phosphore sous forme d'engrais, ce qui n'est pas le cas dans la deuxième. Nous aurions donc une origine anthropique du phosphore adsorbé à la surface des structures en éventail.

### **3.4: Site de Fougères**

Après une brève description du site et de son contexte pédologique, nous présenterons les résultats découlant des observations sur lames minces effectuées au microscope optique et au microscope électronique à balayage. Les structures ainsi étudiées seront ensuite comparées avec celles présentes dans la parcelle.

#### **3.4.1: Description du site**

Dans ce site localisé à l'Est de la Bretagne (Ille-et-Vilaine), les sols se développent dans une couverture loessique surmontant un massif granitique. Il s'agit du point de vue de la classification des sols, de sol brun lessivé dégradé glossique et fragique (haplic Fragosudult selon la Soil Taxonomy). La phase d'illuviation est attribuée à l'interstade Bölling-Alleröd compris entre deux périodes à structuration cryogénique (<13500 et 11000 BP) (VAN VLIET-LANOË *et al*, 1995). Les horizons dans lesquels apparaissent les structures en éventail (s.l.) sont des limons loessiques récents (Pléniglaciaire supérieur du Wechsélien). Elles sont localisées sur des traces laissées par la ségrégation de glaces en lentilles (VAN VLIET-LANOË *et al*, 1995).

### 3.4.2: Au microscope optique

➤ Ces structures en éventail (s.l.) sont brun orangé en lumière naturelle et isotropes en lumière polarisée. Elles présentent un fort relief. Les limites sont diffuses, les teintes s'éclaircissent en bordure du vide et tendent vers le jaune (photo V.73).

➤ Ces structures se développent perpendiculairement à la paroi. Elles constituent des revêtements discontinus (photo V.74). Chaque éventail est alors bien individualisé. Les phénomènes de superposition n'existent que très rarement.

➤ Ces éventails sont constitués de fibres mais l'aspect est plus grossier et irrégulier que dans les cas précédents. On note comme dans l'horizon FEm, la présence de stries concentriques.

➤ Ce faciès occupe environ 5% de la surface totale de la lame.

➤ Les pores planaires dans lesquels se développent ces structures sont toujours bordés d'hypo-revêtements ferrifères ou ferrane de diffusion (BREWER, 1976)

### 3.4.3: Au microscope électronique à balayage

Les structures en éventail (s.l.) ont déjà fait l'objet d'une description détaillée au MEB dans le § 1. Aussi dans l'analyse de ce nouvel exemple, nous nous attacherons à présenter les choses d'un point de vue comparatif et non simplement descriptif, en insistant sur les caractères nouveaux. Dans un premier temps, les caractéristiques morphologiques seront exposées. Ensuite nous traiterons des nouveaux arguments étayant l'hypothèse d'une origine biologique de ces structures en éventail. Ce paragraphe se terminera par un bilan des informations recueillies à partir de ce site de Fougères.

#### *a: Caractéristiques morphologiques générales des structures en éventail (s.l.).*

Des observations à faible grossissement (photo V.75) montrent que ces structures en éventail (s.l.) correspondent à des sphères plus ou moins régulières, clairsemées sur la paroi du vide. Elles ne constituent jamais de revêtements continus, à la différence de celles présentes dans l'horizon Lg. Ici, elles sont fréquemment "éclatées" et presque toujours enveloppées d'une pellicule assez lisse. Il s'agit vraisemblablement d'un revêtement argileux. Il existe donc un lessivage postérieur à la formation de ces structures. Ceci nous donne une information chronologique qui laisserait supposer que ces formations sont plus âgées que 10 000 ans. Elles sont localisées dans un limon pléniglaciaire

(23 à 19 ka BP) associé à un gley de toundra (VAN VLIET-LANOË *et al*, 1995). Comme dans le cas précédent (§ 1), on retrouve des formes simples et des formes composées que nous allons maintenant analyser.

#### a.1: Les formes simples

Plusieurs exemples sont observables. Certains sont réguliers, d'autres sont au contraire "éclatés" ce qui permet de voir l'agencement interne. Les informations fournies ici n'apportent rien de très nouveau et ne font que confirmer les données obtenues pour l'horizon Lg.

- Ces structures sont constituées de pseudo-fibres ayant une orientation radiale (photos V.76 et V.77)
- En surface, les fibres sont colmatées ou collées entre elles.
- De l'intensité du colmatage dépend la morphologie des structures.
  - ☞ Le colmatage est important, on obtient alors de grandes plages homogènes en surface (photo V.76).
  - ☞ Le colmatage est moins intense et ne concerne que l'extrémité des fibres. Ces dernières ainsi accolées, définissent des prismes fuselés et bien individualisés. Ceci est observable dans les morphologies "éclatées" (photo V.77)

#### a.2: Les formes composées

Après avoir présenté les similitudes et les divergences des deux exemples, nous aborderons les deux points nouveaux que sont d'une part la jonction entre les bandes de faisceaux et d'autre part les discontinuités morphologiques entre les différentes structures.

- D'un point de vue assemblage, il existe de nombreux traits communs avec l'exemple précédent (§ 1).
  - ☞ Ces formes sont constituées par la superposition de deux structures différentes, à savoir des structures en faisceau rectiligne à la base des assemblages et des structures en circonvolution. Ce modèle peut se répéter une à deux fois (photo V.78).
  - ☞ Les structures en circonvolution sont constituées de pseudo-fibres granuleuses de 0,1 µm de diamètre et collées à leur extrémité (photo V.79) (voir § a.1).



photo V.76: Forme simple présentant un fort colmatage des fibres en surface

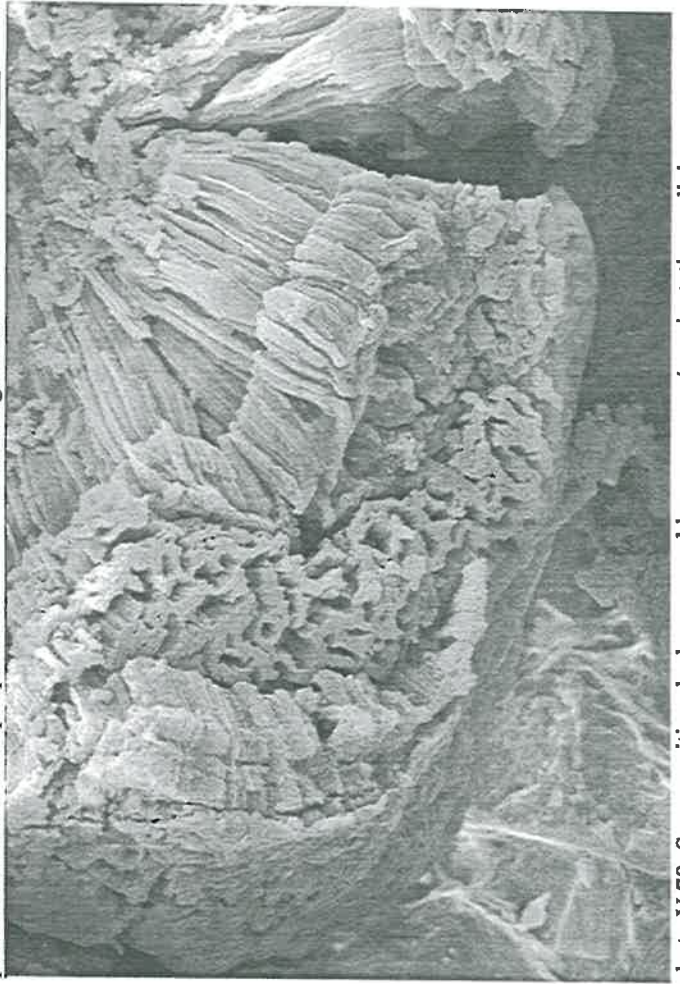


photo V.78: Superposition de deux assemblages composés, orientation radiale

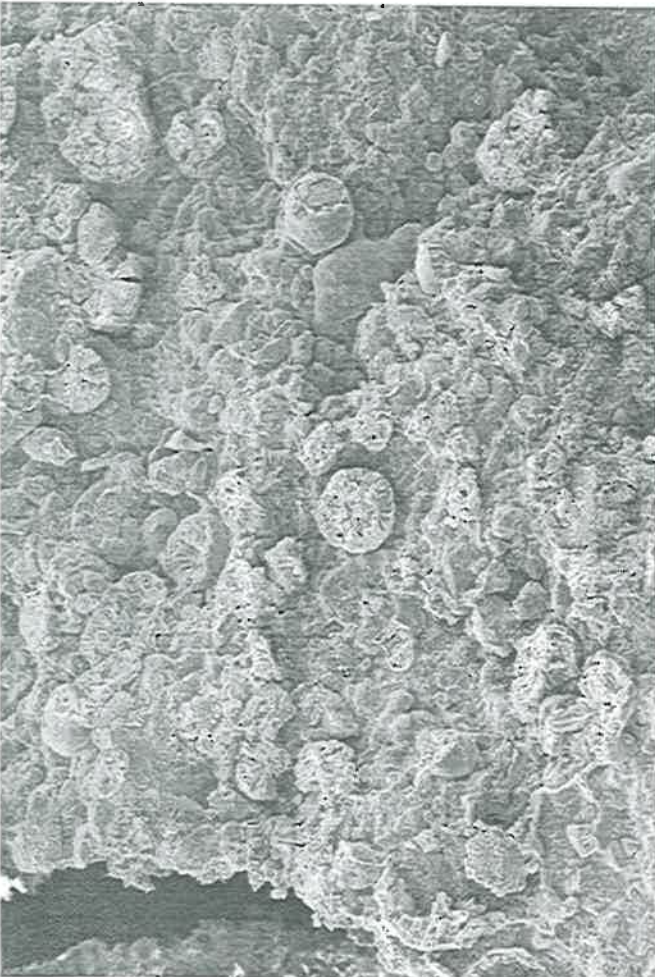


photo V.75: Sphères claires

200  $\mu\text{m}$

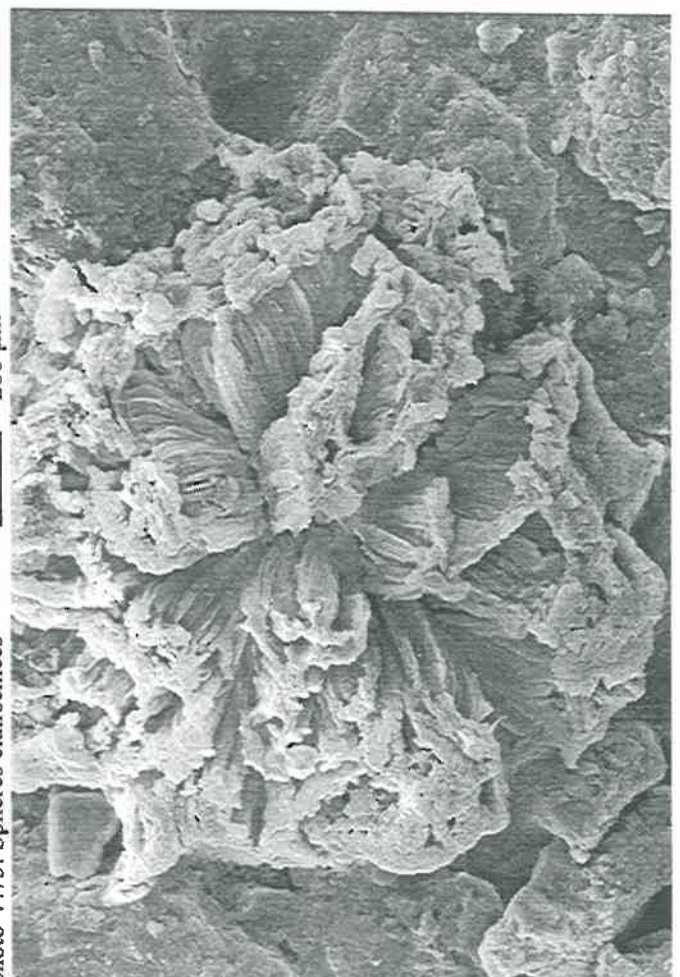


photo V.77: Formes simples constituées de prismes fuselés, extrémités des fibres colmatées

10  $\mu\text{m}$

☞ Les faisceaux rectilignes résultent de la juxtaposition de pseudo-fibres granuleuses de 0,1  $\mu\text{m}$  de diamètre (photo V.80) et se distribuent en bandes superposées.

➤ Des différences existent cependant. Elles touchent essentiellement à la morphologie globale des structures en éventail (s.l.).

☞ Dans l'horizon Lg, les formes composées correspondaient à un faciès nommé "chou-fleur" (photo V.45), à savoir que la zone à structure en circonvolution débordait sur l'assemblage de faisceaux rectilignes. Ici, bien que l'on ait superposition de structures différentes, l'édifice reste globalement sphérique (photo V.78).

☞ Dans le faciès « chou-fleur » du § 1, les faisceaux rectilignes se développaient quasi-perpendiculairement à la paroi des vides. Ici, ils ont une orientation radiale nette (photo V.78).

#### *$\alpha$ : Jonction entre deux bandes de faisceaux rectilignes*

Comme il apparaît sur la photo V.78, la jonction entre deux bandes se traduit de manière différente. Dans un des deux cas, la première bande de faisceaux semble plonger sous la seconde (photo V.80). Par contre dans l'autre cas, la jonction correspond à une zone de renflement (photo V.81) où la première bande paraît passer sur la deuxième. Nous supposons qu'il s'agit d'un seul et unique mode "d'accrochage" entre les faisceaux. Ainsi l'image de la jonction sera différente suivant qu'elle sera observée d'un côté ou de l'autre.

#### *$\beta$ : Zone de contact entre les différentes structures*

Sur la photo V.82 apparaît dans la moitié droite la zone terminale des faisceaux. Cette surface est irrégulière. Les faisceaux ménagent entre eux des vides de grande taille. L'assemblage est grossier. A cela est superposé un matériau fibreux correspondant à la structure en circonvolution. Les vides existant entre les amas de fibres sont alors plus fins que pour les faisceaux. Ces fibres ont une orientation radiale si bien que localement elles peuvent se développer perpendiculairement aux faisceaux et « glisser » à leur surface.

La discontinuité morphologique entre les deux structures est donc bien nette et même confirmée par cette observation plus fine. Rien ne permet actuellement de préciser le lien qui existe entre chacune d'elles ni d'expliquer pourquoi nous avons cette superposition.

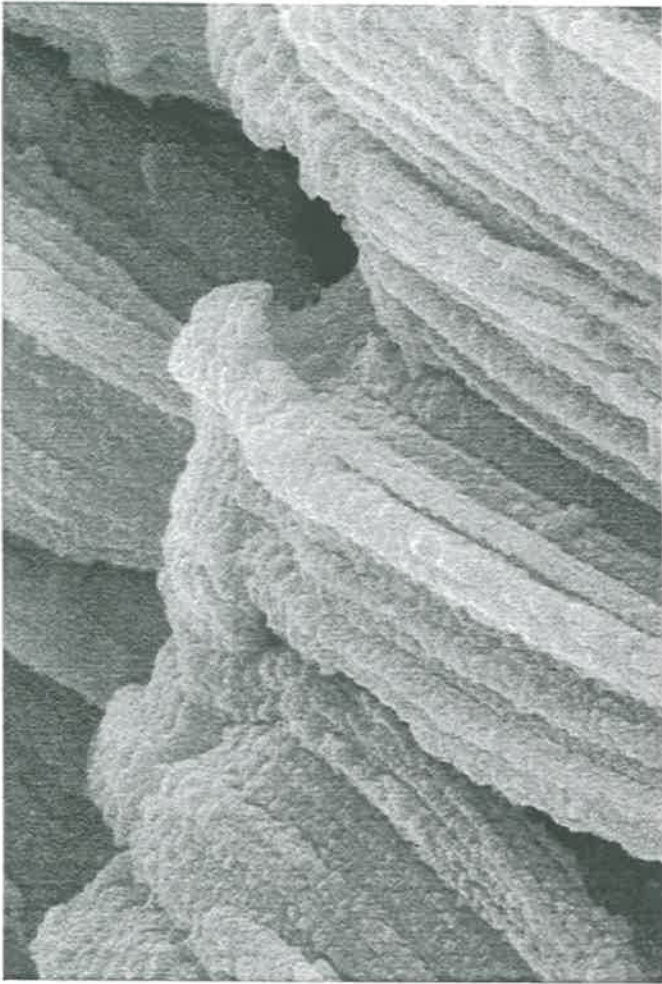


photo V.80: Faisceaux rectilignes constitués de pseudo-fibres granuleuses

1  $\mu\text{m}$

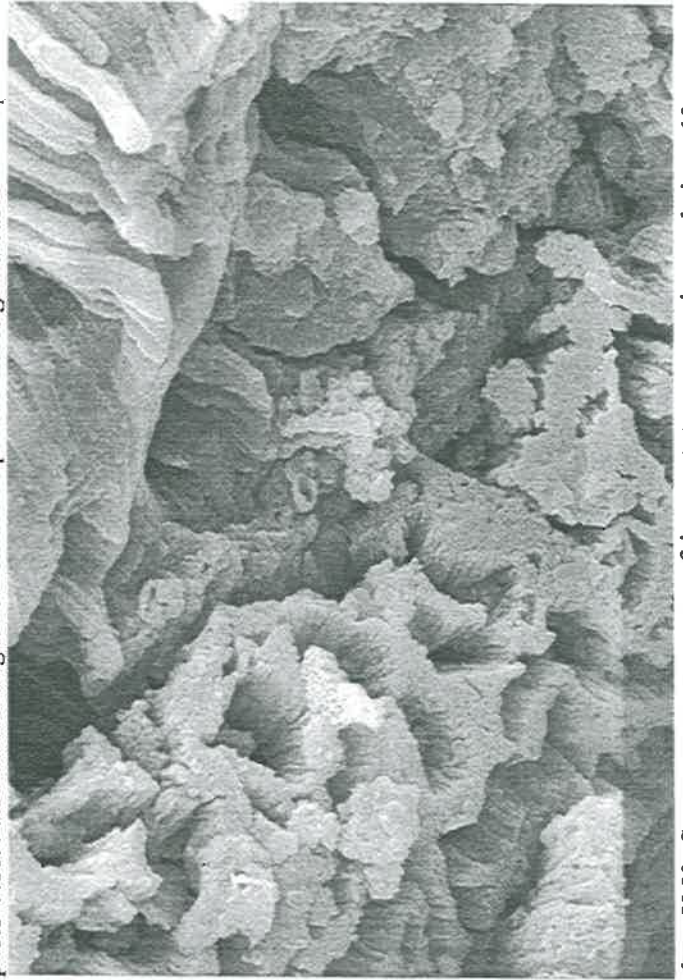


photo V.82: Contact entre structure en faisceau et structure en circonvolution

10  $\mu\text{m}$

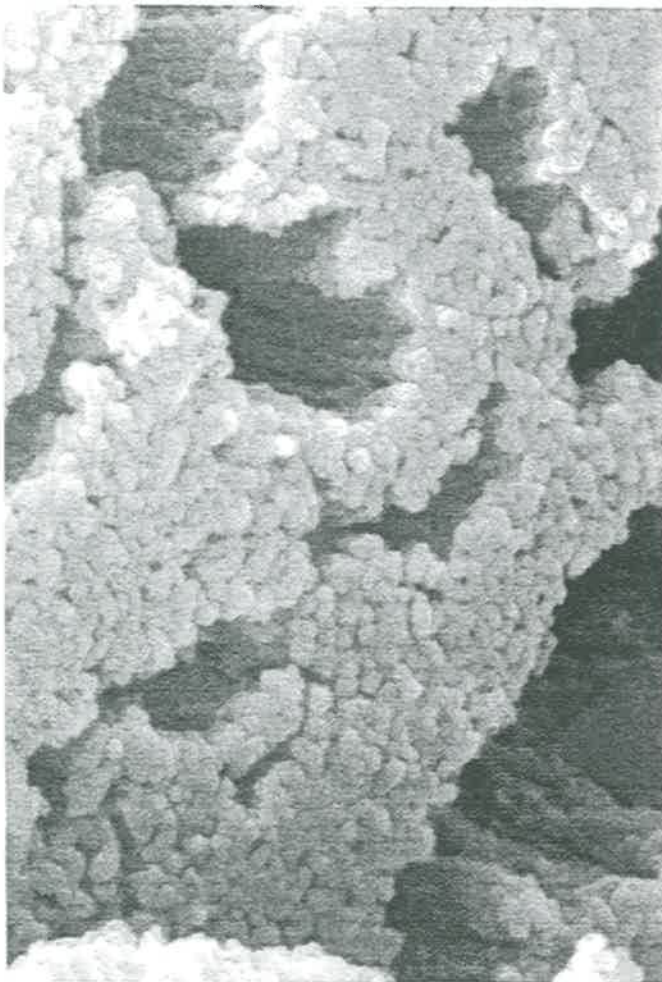


photo V.79: Pseudo-fibres constituant la structure en circonvolution

1  $\mu\text{m}$

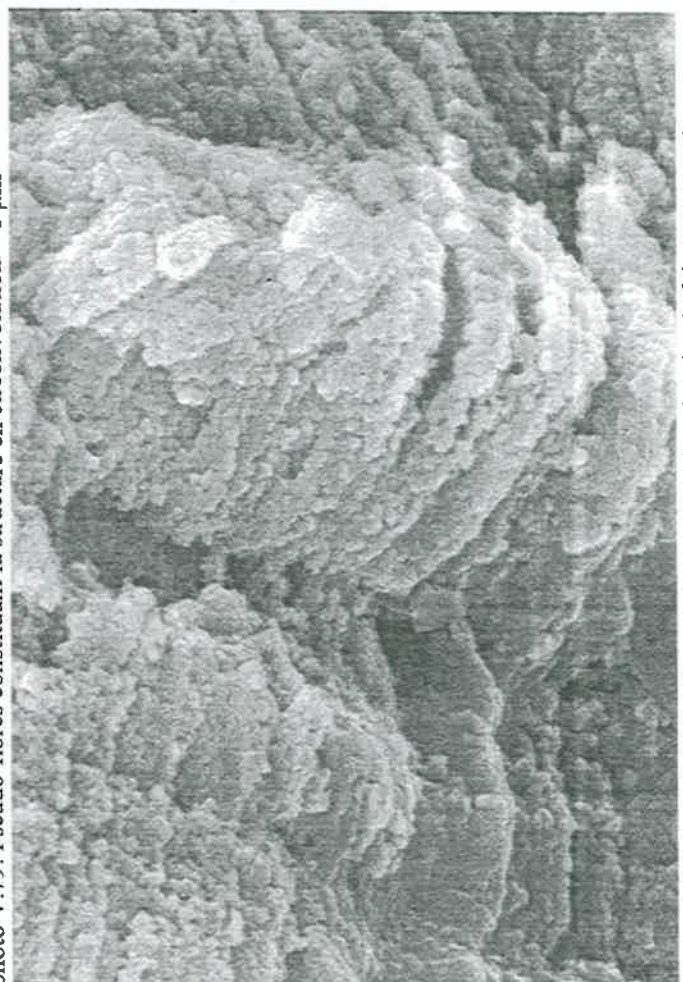


photo V.81: Renflement présent au contact entre deux bandes de faisceaux

1  $\mu\text{m}$



*b: Arguments en faveur d'une origine biologique*

Sur la photo V.83, figure une forme simple, ne présentant aucune superposition. Dans la partie centrale, le matériau est granuleux sans organisation particulière. Puis progressivement des sortes de tubes granuleux s'individualisent sur une longueur de 4  $\mu\text{m}$ . Au delà, ils s'élargissent en "patte d'oie". Cette dernière partie est constituée de pseudo-fibres divergentes dont la morphologie est tout à fait comparable à celle déjà décrite jusqu'à présent. En surface, elles sont colmatées et dessinent les circonvolutions traditionnellement observées. Mais dans cet exemple, le fait important est la présence, à la base des tubes, d'un élément d'aspect vitreux. Il est long d'environ 1  $\mu\text{m}$  et semble inclus dans une structure tubulaire dont le diamètre est de 1,2  $\mu\text{m}$ . Compte tenu de ses dimensions et de sa morphologie, nous supposons qu'il s'agit d'une bactérie. Le tube d'où elle semble provenir serait sa gaine. Ce serait une bactérie filamenteuse semblable à celles du genre *Leptothrix* ou *Sphaerotilus* (DOMMERGUES et MANGENOT, 1975).



photo V.83: Forme simple éclatée, présence d'une bactérie 10  $\mu\text{m}$

Le diamètre des structures tubulaires à la base est effectivement comparable à celui des gaines bactériennes, de l'ordre du micron. Ces gaines seraient alors recouvertes de granules de fer. Mais ensuite, comment expliquer cet élargissement en patte d'oie et l'apparition de ces pseudo-fibres granuleuses? Ce phénomène peut être mis en relation avec ce que nous avons observé en électrons rétrodiffusés (§ 1) à savoir, la présence de tubes à la base de la structure en éventail (photo

V.39) qui se développent ensuite en fibres divergentes. Nous avons peut être ici confirmation de notre schéma de formation proposé dans le § 2.2.2. A l'origine de ces édifices nous aurions des bactéries rassemblées dans des gaines à structures tubulaires. Leur évolution se traduirait par la croissance de fibres fines. Sur ce support viendraient ensuite se fixer des hydroxydes ferriques amorphes en suivant la morphologie préexistante. En revanche, nous ne possédons aucun argument permettant d'expliquer pourquoi nous observons des formes simples ou composées et pourquoi elles se superposent. Nous n'abordons encore ceci que d'un point de vue descriptif. Cet exemple observé au MEB permettrait donc de faire la relation avec les images en deux dimensions.

#### 3.4.4: Bilan des structures en éventail identifiées sur le site de Fougères

D'un point de vue de leur construction, les structures en éventail (s.l.) identifiées à Fougères sont semblables à celles observées dans notre parcelle. Nous retrouvons toujours des formes simples à structure en circonvolution et des formes composées où se superposent des structures en faisceau rectilignes et des structures en circonvolution. Ces édifices sont toujours constitués de pseudo-fibres granuleuses dont le diamètre est de l'ordre de 0,1  $\mu\text{m}$  et qui s'organisent entre elles de différentes manières.

C'est en réalité à une échelle plus petite que ces deux exemples montrent des différences. D'une part, les structures en éventail (s.l.) dans le site de Fougères ne constituent pas des revêtements continus mais sont clairsemées sur la paroi des vides. D'autre part, les structures en éventail (s.l.) sont toujours sphériques, qu'il s'agisse de formes composées ou simples. On n'observe pas ici de faciès « chou-fleur ».

Deux faits nouveaux sont fournis par ce nouvel exemple. Le premier concerne le mode d'accrochage des faisceaux entre eux, à la jonction entre deux bandes. Le second est un argument supplémentaire en faveur d'une origine biologique dans la construction de ces structures. Il s'agirait de bactéries à gaine qui se développeraient en fibres divergentes, en patte d'oie. Ceci nous permet de faire le lien avec les informations obtenues à partir des lames minces issues de l'horizon Lg.

### 3.5: Site de Pologne

#### 3.5.1: Description du site

Dans la séquence polonaise de Lublinek, les sols se développent dans des alluvions de la fin de l'Atlantique (datation 14C) dérivées de till et riches en bois et débris qui constituent alors un milieu propice à la formation de vivianite. Les sols sont des pseudogleys de fond de vallée en contexte limono-sableux. L'horizon Bg (20-60cm) est constitué par un assemblage de matrice limono-sableuse déferrifiée (10YR 5/2), de nodules organo-phosphatés dérivés de cristaux de vivianite (bleue donc oxydée) et de nodules d'hydroxydes de fer diagénisant les précédents. Ceci existe dans la partie supérieure de l'horizon. Il existe tous les intergrades entre nodules phosphatés, nodules bactériens, nodules bactériens ferrifères et grison entièrement transformé. Il s'agit d'un phénomène récent lié aux fluctuations de nappe (enfouissement du réseau hydrographique) au subboréal.

#### 3.5.2: Au microscope optique

➤ Les structures en éventail (s.l.) identifiées dans ces nodules phosphatés sont de deux couleurs (photo V.84). La majorité des structures en éventail est de couleur jaune clair en lumière naturelle. Localement, apparaissent des nuances brunes réparties soit de manière diffuse dans les fibres, soit localisées à la base ou dans la partie sommitale des éventails. Certaines sont brunes ou brun-orangé et constituent le cas le moins fréquent. Quelle que soit la couleur en lumière naturelle, ces structures sont isotropes en lumière polarisée. Les limites avec l'espace poral sont nettes ou diffuses, ceci essentiellement pour le faciès brun.

➤ En fonction de la couleur, les structures en éventail vont avoir des morphologies différentes.

☞ Les structures en éventail (s.l.) de couleur brune sont généralement de petite taille (photo V.85), quelques dizaines de microns. Dans la majorité des cas, il s'agit d'éventails bien individualisés et bien ouverts qui se développent perpendiculairement à la paroi du vide. Ils sont parsemés sur les parois. Ils ne constituent que très rarement des revêtements continus. Même si les phénomènes de superposition de plusieurs éventails sont présents, ils restent minoritaires.

☞ Les structures en éventail jaune-clair sont très développées. Les éventails peuvent atteindre 250 µm de rayon. Il s'agit toujours de formes simples, non superposées, se développant perpendiculairement à la paroi des vides. Ces structures constituent fréquemment des remplissages de l'espace poral. On a alors juxtaposition d'éventails bien développés (photo V.86).

➤ L'organisation interne varie aussi en fonction de la couleur.

☞ Les structures en éventail de couleur brune montrent un aspect fibreux plus ou moins grossier. Très souvent les fibres sont regroupées en faisceaux bien individualisés. Mais il arrive aussi que les éventails soient constitués de fibres bien régulières et toutes coalescentes. Fréquemment, l'imprégnation par le fer se traduit par un des amas assez grossiers et globulaires.

☞ Les structures en éventail de couleur jaune clair sont constituées de fibres bien régulières, souvent très développées et légèrement ondulantes. On a une impression de légèreté. Ces fibres peuvent être soit coalescentes, soit être assemblées en faisceaux. Ces derniers se terminent par une zone très arrondie. Ces fibres présentent fréquemment des traces de fractures et l'on observe parfois des fragments en aiguille (photo V.87).

➤ Toutes ces structures sont relativement abondantes. Les structures en éventail jaune clair occupent environ 30% de la surface de ces nodules, tandis que les structures en éventail brunes n'occupent que 15%.

➤ Parallèlement à ces structures en éventail (s.l.), nous observons de très nombreuses bactéries imprégnées par le fer, probablement de la famille des Sidérocapsacées (DOMMERGUES et MANGENOT, 1970) et aussi de nombreux cristaux de vivianite ( $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ). Des analyses chimiques à la microsonde ont été effectuées sur les structures en éventail (s.l.), simultanément aux observations. Il en ressort que même si le milieu est riche en phosphore, ce dernier n'est associé au fer que très rarement et toujours à l'état de trace.

### 3.5.3: Observations obtenues en électrons rétrodiffusés

Plusieurs points peuvent être retenus de ces observations.

➤ En premier lieu, on confirme les observations réalisées au microscope optique, à savoir que les structures en éventail (s.l.) dans ces nodules sont très bien développées, avec soit des formes en chou-fleur très “dentelées” (photo V.88) soit des formes plus massives et rectilignes.

➤ Le second point concerne la faible brillance des images obtenues. Ceci signifie que le fer est présent en quantité moindre dans ces structures en éventail que dans celles de l’horizon Lg. Si ces structures en éventail (s.l.) sont moins imprégnées par le fer, cela nous conduit à penser que les structures observées sur ces photos sont une représentation plus fidèle du support organique initial. Le dessin observé est peu ou pas modelé par l’imprégnation du fer et son action de colmatage.

➤ Ainsi, ces structures en éventail (s.l.) semblent constituées de faisceaux de fibres légèrement ondulants et localement très fragmentés (photo V.89). A fort grossissement (photo V.90), il est possible d’identifier entre ces faisceaux, la présence d’un matériau fibreux orienté perpendiculairement aux faisceaux. Il pourrait s’agir de mucilage.

#### 3.5.4: Bilan des structures en éventail (s.l.) localisées dans les nodules phosphatés et nouvelles hypothèses

Si les structures en éventail (s.l.) de couleur brune sont assez proches de celles identifiées dans le grison (FEm) ou sur le site de Fougères, les structures jaune clair sont bien différentes. D’une part, elles sont beaucoup plus développées et plus régulières et d’autre part, elles ne sont que faiblement imprégnées par le fer. Le côté fragmenté de certains faisceaux faiblement imprégnés peut être dû à un vieillissement des structures et/ou à des conditions climatiques rigoureuses.

L’analyse de ce nouvel exemple permet d’apporter des éléments nouveaux quant à la genèse de ces structures.

⊖ Tout d’abord, comment expliquer le développement important de certaines de ces structures en éventail? Nous pouvons envisager deux possibilités qui ne sont pas exclusives.

☞ En conservant toujours à l’esprit que ces constructions sont d’origine biologique, la première possibilité serait de dire que les microorganismes responsables trouveraient dans ces nodules phosphatés un milieu propice à leur croissance (rôle de l’ATP et des acides nucléiques).



photo V.89: Faisceaux de fibres légèrement ondulants



photo V.88: Forme en «chou-fleur» dentellée



photo V.90: Présence d'un matériau fibreux reliant les différents faisceaux

☞ La seconde possibilité serait que l'imprégnation de ces structures organiques par le fer constituerait en fait un frein au développement du support organique. Le colmatage entraîné par le fer précipité bloquerait ou ralentirait le processus de croissance de ces structures biologiques. Ceci pourrait dépendre de la quantité d'hydroxydes mise en jeu. Cette deuxième hypothèse nous permet de comprendre pourquoi dans un même milieu supposé favorable à la croissance d'éventails, nous avons côte à côte des éventails bien développés peu ferrifères et d'autres non.

➔ A partir de ces différentes hypothèses, nous supposons qu'il existe deux générations de structures en éventail dans ces nodules phosphatés.

☞ Une génération correspondrait aux éventails jaune clair. Comme ils sont moins imprégnés, cela signifie que le fer n'est pas venu perturber leur développement: à savoir qu'il n'y a pas eu pendant un intervalle de temps suffisant d'apport de fer sous forme soluble dans le milieu, permettant ainsi aux structures organiques de se développer à leur aise.

☞ Une autre génération correspondrait aux éventails bruns. Au cours de la croissance du support organique, du fer arrive dans le milieu. Celui-ci précipite sur le substrat organique et en bloque la croissance. Les éventails restent donc de petite taille et sont fortement imprégnés par le fer. Ceci expliquerait l'aspect grossier de l'imprégnation. Ensuite, cessant de grandir, ces éventails imprégnés peuvent servir de site "d'ancrage" à de nouveaux éventails naissant. Ceci expliquerait le phénomène de superposition de plusieurs éventails.

Rappelons que les nodules organo-phosphatés sont diagénisés par les nodules d'hydroxydes de fer qui sont donc secondaires. Cela confirme le fait que dans un premier temps, le milieu riche en phosphore est favorable au développement du substrat organique fibreux qui n'est alors pas perturbé par un apport en fer dans le milieu. Par contre, dans une seconde période, l'entrée de fer dans le système interrompt ou ralentit le développement du matériau organique. Un tel processus tendrait donc à conforter l'hypothèse que le support de ces structures en éventail est bien d'origine biologique.

En résumé, le fer serait donc un obstacle au développement de ces structures organiques et non un élément nécessaire à leur formation.

## 4: Formation - évolution des structures en éventail (s.l.)

### 4.1: Schéma de l'évolution des structures en éventail

Dans le schéma présenté sur la figure V.2, nous nous proposons de résumer l'ensemble des informations dont nous disposons pour expliquer l'évolution de ces structures en éventail (s.l.).

Dans ce schéma, nous considérons l'hypothèse qu'à l'origine des structures en éventail, il existe un support organique fibreux dont le développement serait favorisé par la présence de phosphore dans le milieu. Les fibres constituant ce support organique auraient déjà une orientation radiale donnant cette morphologie en éventail. Lorsque le fer arrive en solution dans le système, il peut précipiter sous forme d'hydroxydes de fer ferrique en se fixant sur le support organique préexistant. Ce phénomène va provoquer un colmatage des fibres entre elles et ainsi conduire à la formation de structure en circonvolution. Deux cas de figures se présentent. Soit la quantité de fer précipité est élevée et dans ce cas la précipitation du fer bloque la croissance du support organique, soit la quantité de fer précipité est faible et dans ce cas la précipitation du fer provoque uniquement un ralentissement du développement du support organique. Chaque « incursion » du fer dans le système se traduit alors par la formation de « stries de croissance » sur les fibres.

Avec le temps, le support organique peut être détruit. On assisterait alors à une fragmentation et à un démantèlement des structures en éventail (s.l.).

### 4.2: Influence du milieu

⊖ Comme vient de le montrer l'étude de ce dernier exemple, le fer serait un facteur limitant dans le développement des structures en éventail (s.l.). Sa précipitation sous forme d'hydroxyde ferrique et le colmatage que cela induit, pourraient limiter la croissance du support organique ou tout au moins la ralentir fortement. Ce blocage sera d'autant plus marqué que l'apport en fer est important. A partir de là, on peut imaginer que chaque incursion du fer dans le milieu laissera son empreinte dans ces structures. Ainsi, dans les milieux hydromorphes marqués par l'alternance de phases de solubilisation/précipitation du fer, il est possible que les structures en éventail (s.l.) présentent les stigmates de ces variations. Ceci permettrait d'expliquer l'existence de "stries de croissance" identifiées sur certaines structures (FEm, Fougères...). Si les quantités de fer précipitées sont très importantes, elles peuvent arrêter brusquement l'accroissement des structures. Lorsque les conditions redeviennent plus favorables, de nouveaux éventails prennent naissance et viennent se



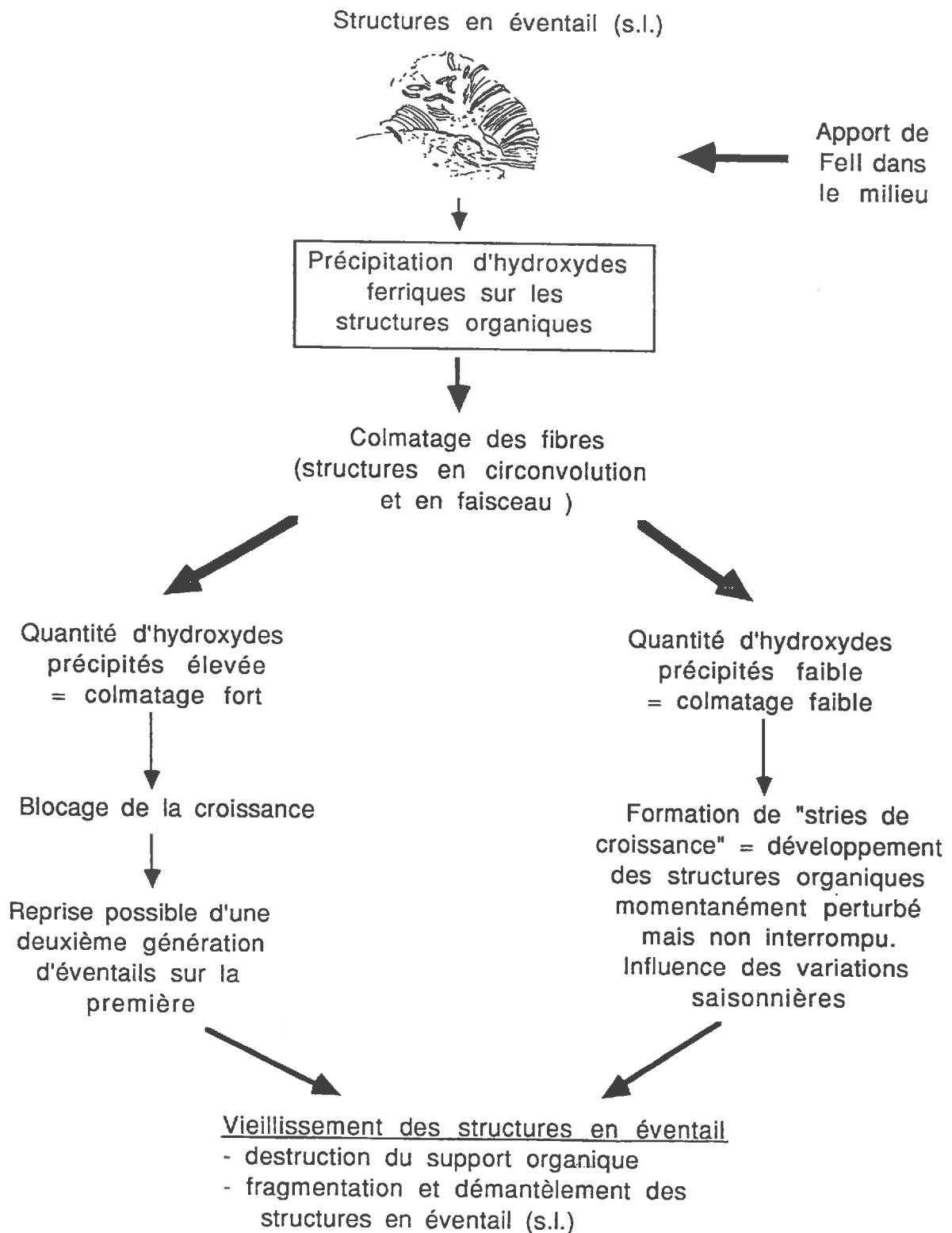


Figure V.2 : Schéma d'évolution des structures en éventail

fixer sur les précédents. Ce mécanisme pourrait expliquer les phénomènes de superposition bien visibles dans la grande majorité des exemples, excepté pour le site polonais où ils sont peu nombreux. Dans ce dernier cas, rappelons que les structures en éventail sont localisées au sein de nodules indurés. La circulation des solutions et, par là même, les variations du rapport FeII/FeIII y prennent vraisemblablement une place moins significative que dans les autres sites où les structures en éventail sont au sein d'horizon limoneux, dans la porosité tubulaire et par voie de conséquence dans un milieu moins « protégé ».

⊖ Le second point concerne le phosphore. On retrouve cet élément adsorbé sur le fer précipité à la surface des structures en éventail présentes dans le volume FEm mais pas dans l'horizon Lg ni à Fougères. Dans le site polonais où la présence du phosphore dans le milieu est indéniable (vivianite), les quantités adsorbées sont négligeables. Dans le volume FEm, l'origine du phosphore est certainement anthropique. Cette parcelle a effectivement été cultivée lors de ces dernières années. La parcelle adjacente dans laquelle a été ouverte la fosse A est au contraire laissée en prairie permanente et aucun apport de phosphore n'a été réalisé. Par contre le phosphore semble être un élément important pour le développement des supports organiques initiaux.

# Chapitre VI: Caractérisation des formes du fer par des techniques de dissolution sélective

L'objectif de ce chapitre est de présenter l'ensemble des résultats obtenus par les différentes extractions chimiques menées en cinétique ou de manière « ponctuelle »<sup>1</sup> sur les « oxydes » de synthèse et les échantillons naturels, ainsi que les diagrammes de diffraction différentielle des rayons X.

## I. MODE DE REPRESENTATION DES RESULTATS

Les résultats d'analyse sont donnés dans l'annexe VI.1

Les études faisant intervenir les cinétiques d'extraction du fer ne manquent pas dans la littérature (par exemple SEGALEN *et al.*, 1972; JEANROY *et al.*, 1983; TORRENT *et al.*, 1987 et TROLARD *et al.*, 1995b). Lorsqu'on ne considère qu'un élément, il existe deux modes de représentation exprimés en fonction du temps.

➤ Les teneurs en fer extrait sont exprimées soit en mmol/g de sol, soit en mg/g de sol ou en %. Le fer total de l'analyse totale n'est pas pris en compte. Le problème que pose alors ce type de représentation est qu'on ne tient pas compte de l'avancement de la réaction.

---

<sup>1</sup> le terme « ponctuel » signifie que le réactif est appliqué avec une durée d'extraction unique et à une température donnée.

➤ Ceci est corrigé dans le deuxième mode de représentation qui fait intervenir le fer total obtenu par l'analyse totale de l'échantillon. On normalise ainsi le fer extrait au temps  $t$ , noté  $Fe_t$ , par rapport au fer total, noté  $Fe_{tot}$ . Les teneurs en fer extrait sont donc notées  $Fe_t/Fe_{tot}$  et exprimées en % (JEANROY *et al.*, 1991).

De façon analogue, on peut définir un taux de mise en solution du fer dans chaque échantillon et pour les différents réactifs. Cette information est obtenue, pour chaque réactif, en faisant le rapport de la quantité de fer extrait au temps  $t$  ( $Fe_t$ ) et de la quantité de fer extrait après le temps d'extraction maximal ( $Fe_{max}$ ). Ce temps maximal d'extraction varie en fonction des traitements. Cette valeur  $Fe_{max}$  est différente de la valeur  $Fe_{tot}$ . Elle est toujours fonction du réactif considéré.

Pour nos résultats, nous adopterons ces deux modes de représentation afin de comparer les cinétiques de dissolution du fer pour les différents échantillons et d'estimer la réactivité de ces derniers vis à vis des réactifs chimiques.

## II. CINETIQUES D'EXTRACTION PAR LE REACTIF CITRATE-BICARBONATE

Ce réactif a été utilisé à 20°C sur des «oxydes» de synthèse et des échantillons naturels et à 80°C sur certains échantillons naturels. Dans chaque cas, les différentes teneurs obtenues seront commentées, ensuite nous aborderons les «taux» de mise en solution du fer dans chaque échantillon.

### 1: CB appliqué à 20°C

#### 1.1: Les échantillons de synthèse

La figure VI.1 représente les teneurs en fer  $Fe_t/Fe_{tot}$  exprimées en % en fonction du temps. Les valeurs obtenues pour le traitement maximal sont très variables. Après deux semaines de traitement, 4 et 8% du fer sont mis en solution respectivement pour la ferrihydrite et la lépidocrocite. Par contre, les quantités extraites pour la goethite et l'hématite sont très faibles, respectivement 0,02 et 0,06%. On peut ainsi distinguer deux groupes «d'oxydes»: 1) les «oxydes extractibles par le CB»,

c'est-à-dire la ferrihydrite et la lépidocrocite et 2) les « oxydes non-extractibles par le CB », la goethite et l'hématite.

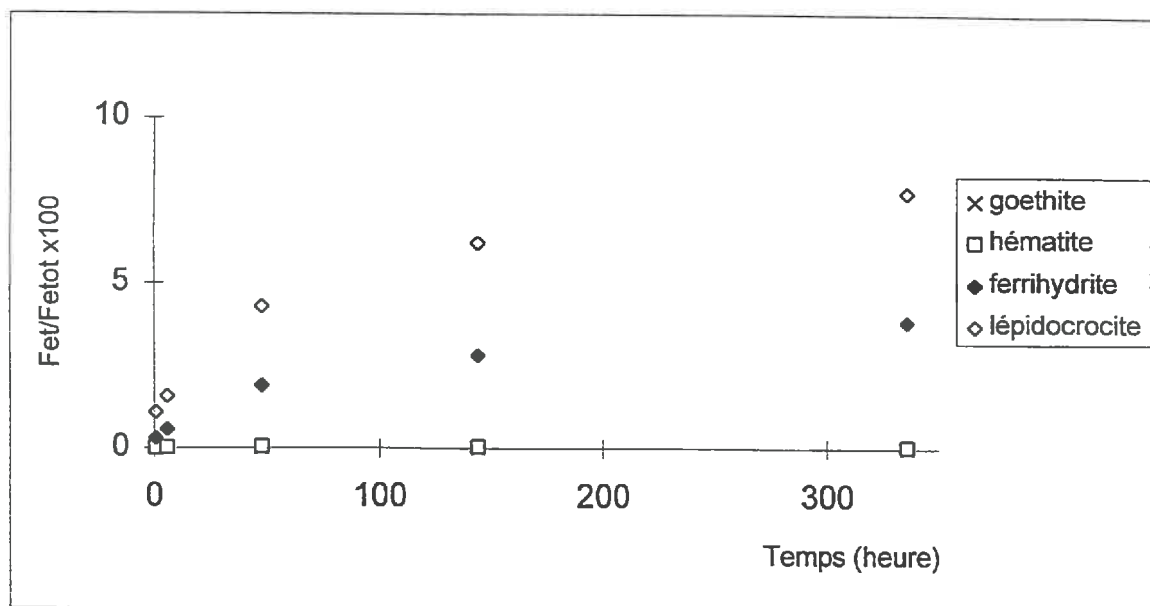


Figure VI.1: Courbes cinétiques d'extraction du fer par le CB (20°C) sur les "oxydes" de synthèse

## 1.2: Les échantillons naturels

Nous allons aborder successivement différentes situations dans ce paragraphe:

- ☞ les échantillons réduits prélevés dans l'arène sablo-argileuse, ARO2 et ARN2;
- ☞ les échantillons oxydés prélevés dans l'arène sablo-argileuse, GRB, GRG et PO;
- ☞ les échantillons oxydés prélevés dans l'horizon d'altération et les horizons limoneux, SO, BTO et LV;
- ☞ le trait FE dans l'horizon particulier FEm;
- ☞ l'effet de deux années de stockage à l'air sur les cinétiques.

### 1.2.1: Les échantillons réduits prélevés dans l'arène sablo-argileuse

Il s'agit de présenter ici les résultats des extractions effectuées sur l'échantillon AR. Pour une certaine partie (ARN2), l'ensemble du protocole expérimental a été appliqué sous atmosphère d'azote, dans une boîte à gants. Pour l'autre partie (ARO2), l'échantillon a été mis en contact avec l'oxygène de l'air (cf. § 1.2, chapitre III). Les cinétiques sont menées simultanément.

Comme le montre la figure VI.2, après trois semaines (528H) de traitement au CB, près de 7,7 et 5,8% du fer ont été extraits respectivement pour ARN2 et ARO2. Il existe un décalage systématique entre les deux courbes. En partant du rapport ARO2/ARN2 (tableau VI.1), nous constatons que le CB n'extrait de l'échantillon ARO2 qu'environ 75% de ce qu'il met en solution dans les échantillons restés sous atmosphère d'azote, ARN2. Pour les traitements d'une durée de 1 heure et d'une semaine, cette valeur est encore plus faible et avoisine les 60%.

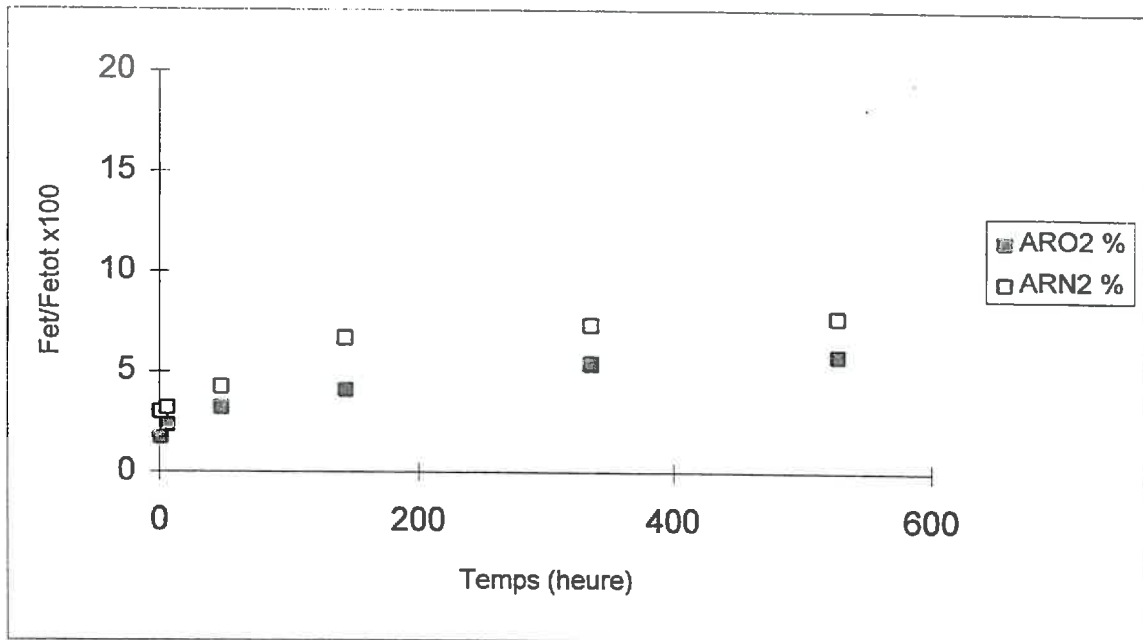


Figure VI.2: Courbes cinétiques d'extraction du fer par le CB (20°C) sur les échantillons à caractère réduit

Tableau VI.1: Rapport ARO<sub>2</sub>/ARN<sub>2</sub> correspondant aux quantités de fer extrait par le CB appliqué à 20°C

|                                    | 1h    | 6h    | 48h   | 144h | 336h  | 528h  |
|------------------------------------|-------|-------|-------|------|-------|-------|
| ARO <sub>2</sub> /ARN <sub>2</sub> | 0,572 | 0,732 | 0,752 | 0,61 | 0,743 | 0,756 |

### 1.2.2: Les échantillons oxydés prélevés dans l'arène sablo-argileuse.

Il s'agit des échantillons GRB, GRG et PO.

La figure VI.3 montre que l'efficacité du CB est variable. Pour les échantillons GRB et GRG qui correspondent au même trait pédologique exprimé dans les deux faciès de l'arène réductique sablo-argileuse, le pourcentage extrait est relativement important et est de l'ordre de 15%. Sur l'échantillon PO, l'action du CB semble plus limitée. Seulement 5,6% du fer sont extraits après trois semaines (528H) de traitement.

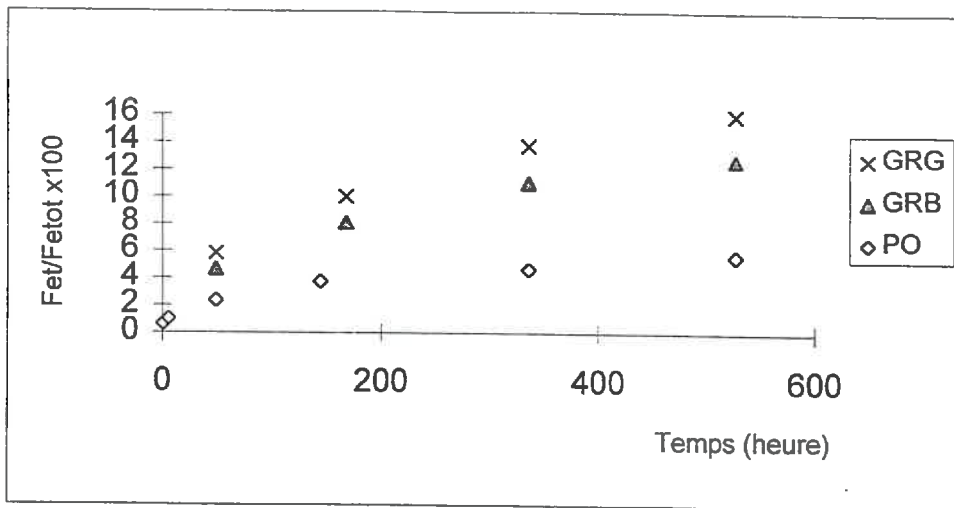


Figure VI.3: Courbes cinétiques d'extraction du fer par le CB (20°) sur les échantillons oxydés de l'arène sablo-argileuse

### 1.2.3: Les échantillons prélevés dans l'horizon d'altération et les horizons limoneux

Il s'agit des échantillons SO, BTO et LV.

Les courbes cinétiques sont présentées sur la figure VI.4. L'efficacité de l'attaque varie d'un échantillon à l'autre. Pour le trait pédologique LV, plus de 22% du fer sont passés en solution après trois semaines de traitement contre seulement 2% pour SO et BTO. Il faut souligner ici la quasi-identité entre ces deux dernières cinétiques.

### 1.2.4: L'horizon FEm

L'échantillon concerné est FE.

Le pourcentage de fer extrait après trois semaines de traitement au CB (figure VI.5) est de l'ordre de 7,8. Cette valeur est intermédiaire entre toutes celles qui ont été présentées auparavant.

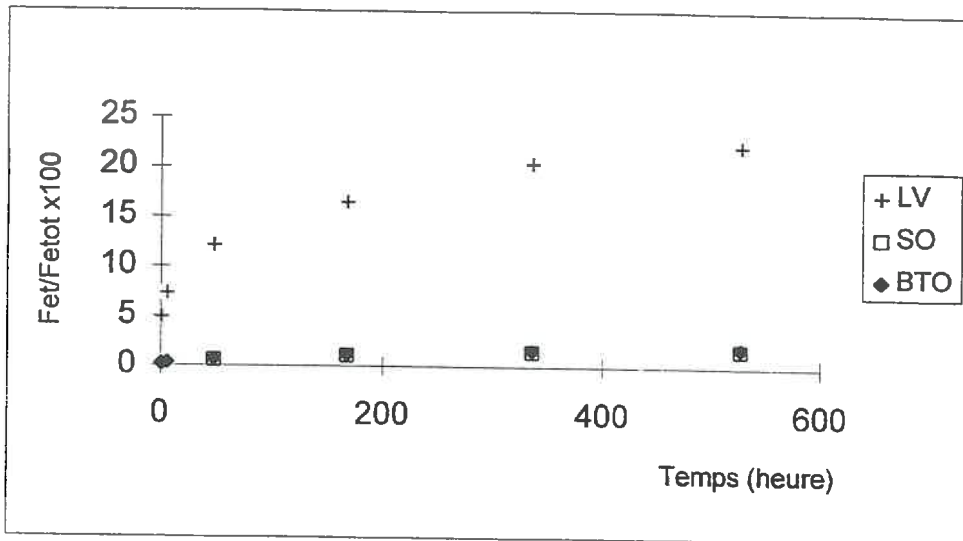


Figure VI.4: Courbes cinétiques d'extraction du fer par le CB (20°C) sur les échantillons oxydés des d'altération et limoneux

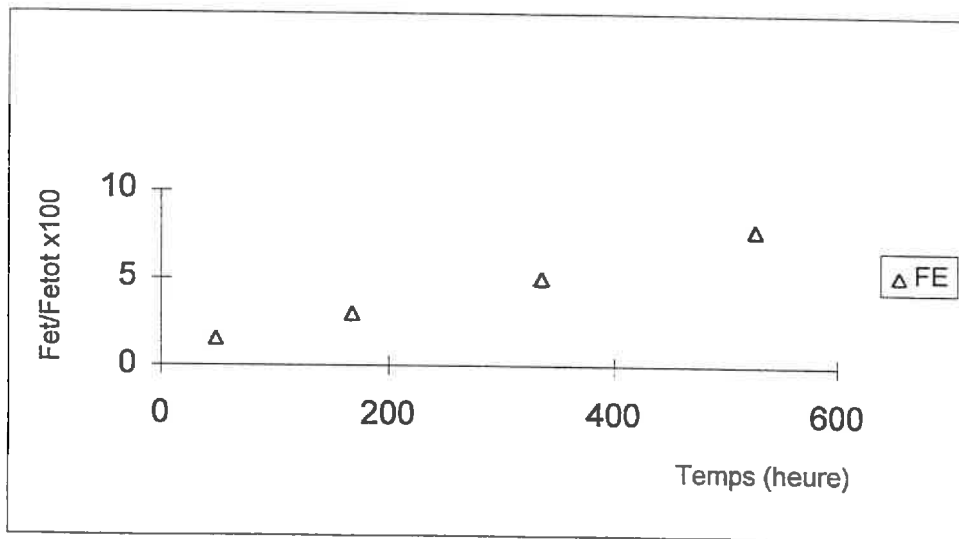


Figure VI.5: Courbe cinétique d'extraction du fer par le CB (20°C) sur l'échantillon pétroferrique FE

### 1.2.5: Comparaison de deux cinétiques menées sur un même échantillon

Les échantillons GRB, GRG, SO et FE ont fait l'objet de deux cinétiques. La première a été effectuée juste après leur prélèvement. La seconde a été réalisée sur ces mêmes échantillons mais après deux années de stockage à l'air. Pour chaque graphique, le chiffre 1 symbolise la première cinétique et le chiffre 2, la deuxième.



## a: Cinétiques menées sur les échantillons GRB et GRG

La comparaison des deux cinétiques effectuées à la fois sur les échantillons GRB et GRG sont présentées respectivement sur les figures VI.6 et VI.7. Ces deux traits pédologiques offrent un comportement tout à fait comparable vis à vis du CB. En effet, les courbes se rapportant à la deuxième cinétique indiquent un décalage systématique vers le bas. Les teneurs extraites après un stockage à l'air de deux ans sont inférieures à celles obtenues lors de la première extraction.

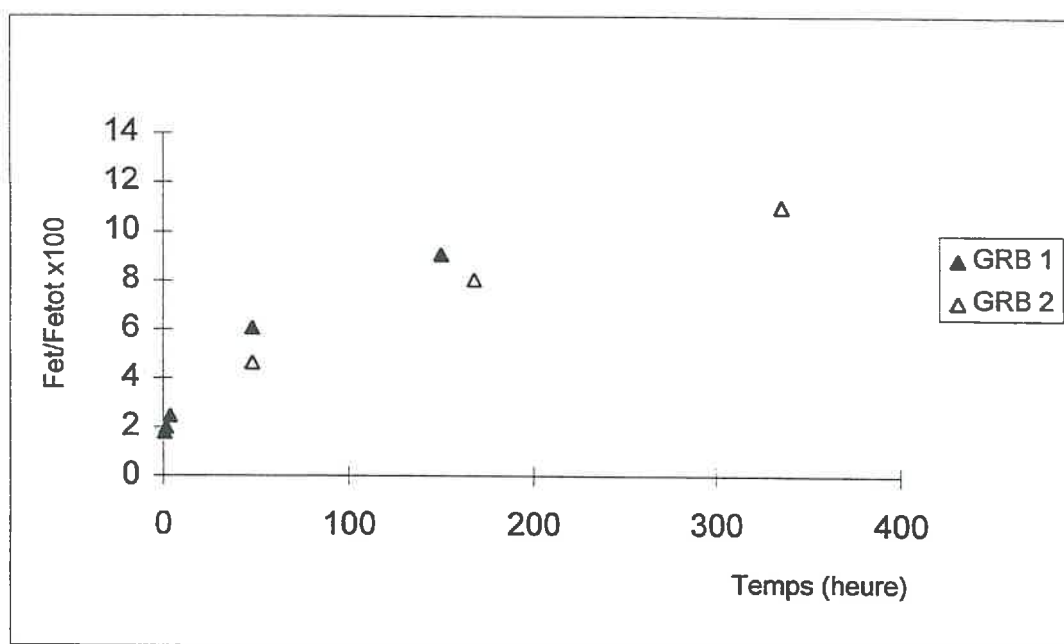


Figure VI.6: Comparaison de deux cinétiques d'extraction par le CB réalisées sur l'échantillon GRB

Si l'on fait le rapport entre la quantité obtenue pour une certaine durée d'extraction lors de la première cinétique et la quantité obtenue pour une même durée lors de la deuxième, les valeurs obtenues montrent une très grande similitude sur les deux graphes. En effet, pour une durée d'extraction de 48 heures, le décalage se traduit par un rapport de 1,2 et 1,3 respectivement pour les échantillons GRG et GRB. De la même manière, pour une durée avoisinant les 150 heures de traitement, le rapport est de 1,08 et 1,12 respectivement pour GRG et GRB.

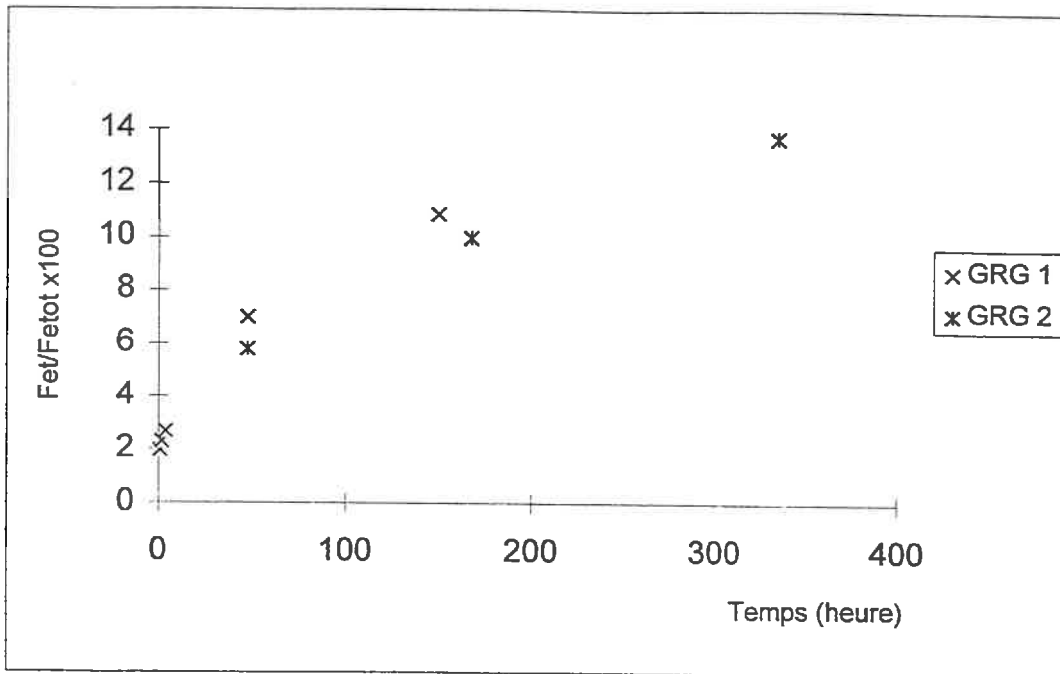


Figure VI.7: Comparaison de deux cinétiques d'extraction par le CB réalisées sur l'échantillon GRG

### *b: Cinétiques menées sur les échantillons SO et FE*

Pour l'échantillon SO (figure VI.8), la situation est comparable au cas précédent. Il existe toujours un décalage entre les deux cinétiques. On retrouve le même rapport à savoir 1,32 pour un traitement de 48 heures et 1,10 pour un traitement avoisinant les 150 heures.

Pour l'échantillon FE (figure VI.9), le résultat est différent. Les deux cinétiques ne sont pas décalées mais au contraire superposables. Le fait caractéristique est l'égalité parfaite entre les deux pourcentages de fer extrait après 48 heures de traitement, soit 1,57% et donc un rapport de 1 pour  $Fe_1/Fe_2$ .

### **1.3: Taux de mise en solution du fer**

Ce paramètre est appréhendé par l'allure des courbes et par le rapport  $Fe_t/Fe_{max}$ .  $Fe_{max}$  correspond à la quantité de fer extrait au temps maximal de traitement pour chaque cinétique. Ce dernier varie. Pour les échantillons de synthèse il est de deux semaines, soit 336 heures.  $Fe_{max}$  est alors noté  $Fe_{336}$ . Pour les échantillons naturels, la durée maximale de traitement est de 528 heures. Dans ce cas  $Fe_{max}$  est noté  $Fe_{528}$ .

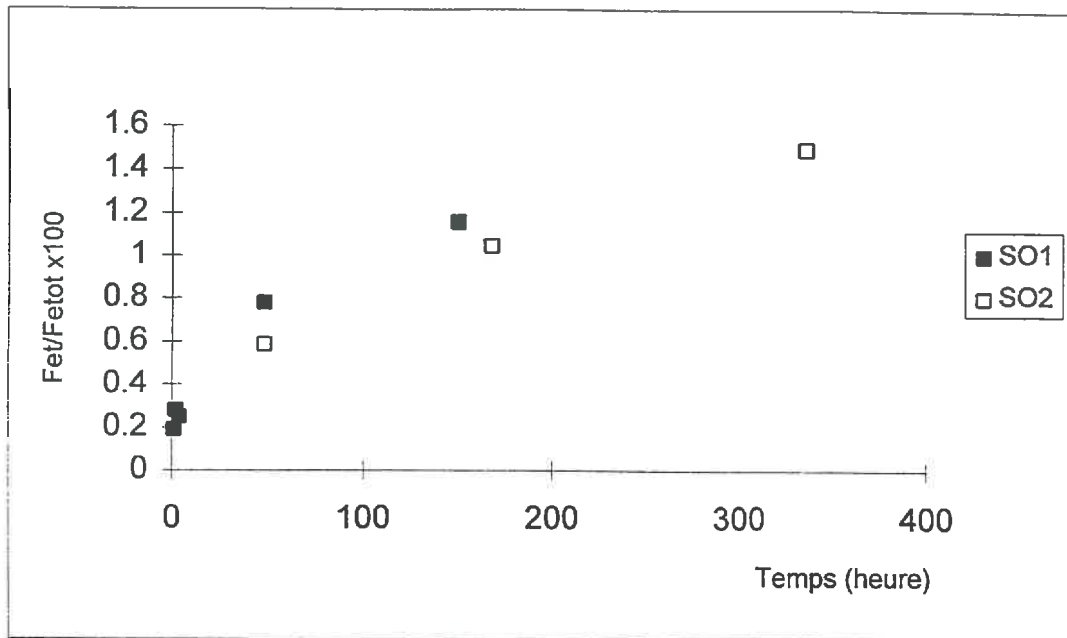


Figure VI.8: Comparaison de deux cinétiques d'extraction du fer par le CB réalisées sur l'échantillon SO

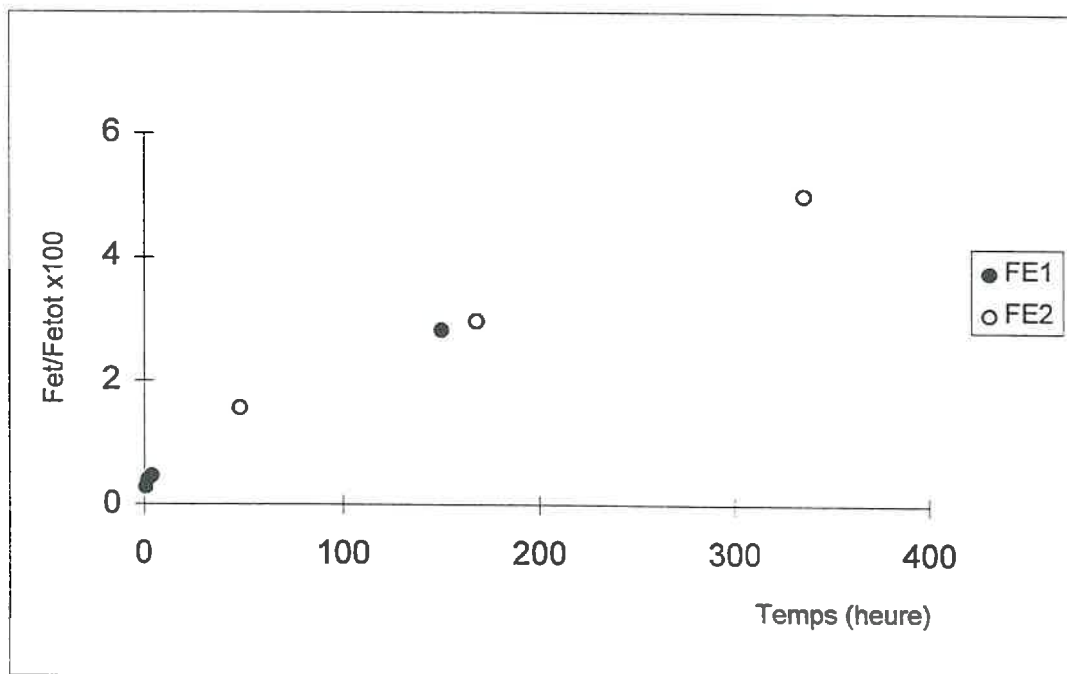


Figure VI.9: Comparaison de deux cinétiques d'extraction du fer par le CB réalisées sur l'échantillon FE

### 1.3.1: Les échantillons de synthèse

Les courbes cinétiques de la lépidocrocite et de la ferrihydrite témoignent d'une mise en solution du fer modérée par le réactif CB (figure VI.1). Les chiffres portés dans le tableau VI.2

Tableau VI.2: Pourcentage de fer extrait dans les « oxydes » de synthèse par le CB à 20°C par rapport à la quantité maximale obtenue après 336 heures de traitement ( $Fe_t/Fe_{336}$ )

| Echantillons  | 1h   | 6h   | 48h  | 144h |
|---------------|------|------|------|------|
| Goethite      | 4,4  | 26,1 | 69,6 | 75,2 |
| Hématite      | 15   | 28,6 | 86,4 | 82,9 |
| Lépidocrocite | 14,1 | 20,3 | 55,5 | 80,4 |
| Ferrihydrite  | 7,9  | 14,9 | 49,6 | 73,5 |

correspondent au pourcentage de fer extrait au temps t par rapport à  $Fe_{336}$ . Ainsi après 1 heure de traitement, moins de 15% de  $Fe_{336}$  sont passés en solution. Ce n'est qu'après 6 heures que les valeurs deviennent plus importantes. D'une manière générale, la mise en solution du fer est plus rapide pour la goethite et l'hématite que pour la ferrihydrite et la lépidocrocite. Pour ces deux derniers « oxydes », la moitié de  $Fe_{336}$  est passée en solution après 48 heures de traitement, alors que l'on obtient 70% de  $Fe_{336}$  et plus pour la goethite et l'hématite.

### 1.3.2: Les échantillons naturels

#### *a: Les échantillons réduits*

Les courbes cinétiques présentées sur la figure VI.2 traduisent une mise en solution modérée du fer par le CB sur des échantillons à caractère réducteur. Dans le tableau VI.3 sont reportés les pourcentages de fer dissous au temps t par rapport à  $Fe_{528}$ . On constate que le taux de mise en solution du fer est assez comparable dans les deux échantillons. Après 48h de traitement, à peine plus de la moitié de  $Fe_{528}$  est passé en solution.

Tableau VI.3: Pourcentage de fer extrait dans les échantillons naturels par le CB par rapport à la quantité maximale obtenue après 528 heures de traitement ( $Fe_t/Fe_{528}$ )

| Echantillons | 1h   | 6h   | 48h  | 144h | 168h | 336h |
|--------------|------|------|------|------|------|------|
| ARN2         | 39,5 | 41,9 | 54,9 | 86,8 |      | 94,9 |
| ARO2         | 29,9 | 40,6 | 55   | 70,3 |      | 93,4 |
| GRB          |      |      | 36,6 |      | 63,4 | 86,8 |
| GRG          |      |      | 36,4 |      | 62,6 | 86   |
| PO           | 11,5 | 18,3 | 41,4 | 65,8 |      | 82,7 |
| SO           |      |      | 33,7 |      | 60,2 | 85,7 |
| BTO          | 10,5 | 16,3 | 34,9 |      | 60,5 | 84,9 |
| LV           | 21,8 | 32,7 | 54,5 |      | 74,1 | 91,7 |
| FE           |      |      | 20,1 |      | 38   | 64,3 |

### *b: Les échantillons oxydés*

La mise en solution du fer sur les échantillons naturels oxydés est modérée et progressive (Figures VI.3 à VI.5). Les chiffres du tableau VI.3 montrent que les échantillons oxydés ont un comportement assez similaire avec près d'un tiers de  $Fe_{528}$  extrait au bout de 48h. Il faut cependant relever deux exceptions, les échantillons LV et FE. Le fer présent dans l'échantillon LV est plus rapidement extrait que dans les autres exemples, avec plus de la moitié de  $Fe_{528}$  mise en solution en 48h. Ce comportement rappelle celui des échantillons réduits (§ 1.3.2 a). Par contre, le fer présent dans l'échantillon FE semble plus résistant au traitement CB puisque seulement 20% de  $Fe_{528}$  sont passés en solution après 48h.

## **2: CB appliqué à 80°C**

Cette étude ne concerne pas l'ensemble des échantillons mais seulement les échantillons oxydés LV, BTO et GRG.

### *Cinétique d'extraction*

Les valeurs maximales obtenues sont très variables en fonction des échantillons (Figure VI.10). Le pourcentage de fer dissous dans l'échantillon LV est 5 fois plus élevé que dans l'échantillon BTO avec respectivement 26% et 5,3%. L'échantillon GRG se place en situation intermédiaire avec 18,1% de fer mis en solution après 30 heures.

L'allure des courbes témoigne d'une cinétique d'attaque beaucoup plus rapide que lors du traitement à 20°C, ceci essentiellement pour les échantillons LV et GRG. Ce phénomène se traduit par une courbe divisée en deux parties. Une première partie, de 0 à 3 heures d'extraction, se caractérise par une pente relativement forte. Une seconde partie rectiligne présente au contraire une pente beaucoup plus faible voire quasi-nulle pour l'échantillon LV. Pour l'échantillon BTO, les choses sont différentes et la mise en solution est progressive et régulière.

### *Taux de mise en solution*

Dans le tableau VI.4, est inscrit le pourcentage en fer dissous à chaque pas de temps mais rapporté au fer extrait pour la durée maximale de traitement, appelée ici  $Fe_{30}$ . Ces résultats confirment le fait que la mise en solution du fer est un phénomène rapide pour LV et dans une

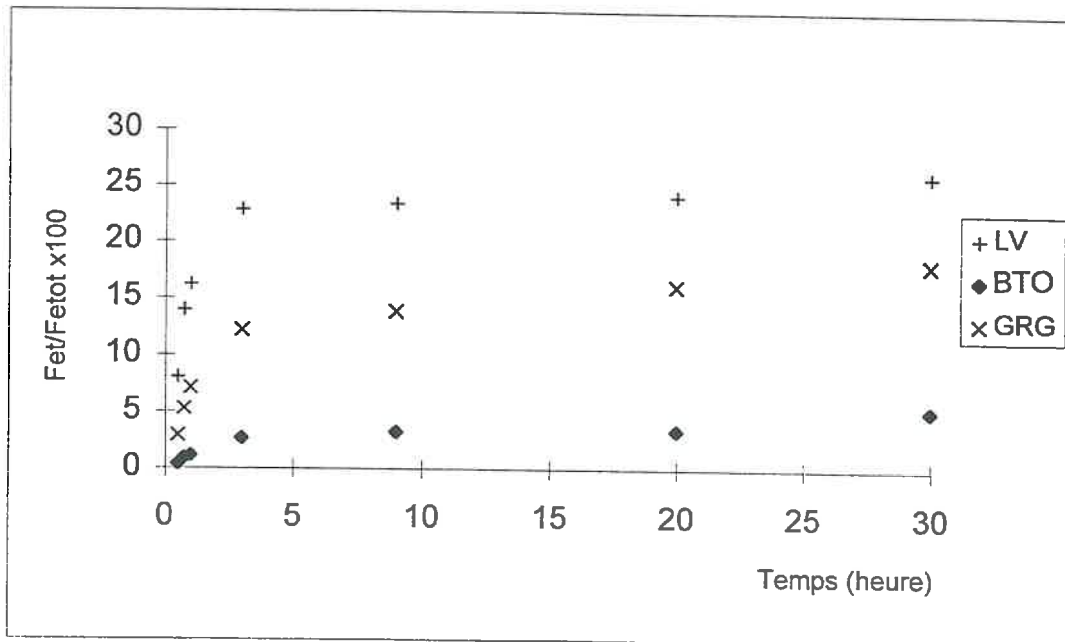


Figure VI.10: Courbes cinétiques d'extraction du fer par le CB (80°C) sur les échantillons GRG, BTO et LV

Tableau VI.4: Rapport entre les quantités de fer extrait au temps t et la quantité maximale extraite après 30h par le réactif CB appliqué à 80°C (en %) ( $Fe_t/Fe_{30}$ )

| Echantillons | 30mn | 45mn | 1h | 3h | 9h | 20h |
|--------------|------|------|----|----|----|-----|
| GRG          | 16   | 29   | 39 | 67 | 76 | 89  |
| BTO          | 7    | 17   | 21 | 50 | 62 | 65  |
| LV           | 30   | 53   | 62 | 87 | 89 | 92  |

moins mesure pour GRG. En revanche, la dissolution du fer dans BTO est beaucoup plus lente et le phénomène est plus régulier. Le passage entre le traitement de 20 heures et celui de 30 heures s'exprime pour BTO par une élévation plus brutale du pourcentage en fer dissous que pour GRG et LV. Pour LV, près de 93% de ce qui est extrait en 30 heures de traitement est déjà passé en solution après seulement 20 heures. Il en est de même pour GRG pour lequel nous avons 89% de  $Fe_{30}$ . Par contre, pour l'échantillon BTO, seuls 65% de  $Fe_{30}$  sont obtenus après 20 heures. Ce même taux était déjà presque atteint dès 9 heures de traitement.

### III: LES AUTRES REACTIFS

#### 1: Les réactifs utilisés en cinétique

Deux réactifs supplémentaires ont été appliqués en cinétique sur les échantillons naturels. Il s'agit du CBD utilisé à 20°C et à 4°C et de l'EDTA. Pour chaque cinétique, nous présenterons les différentes teneurs en fer extrait par échantillon et le taux de mise en solution des échantillons.

##### 1.1: CBD à 20°C

##### 1.1.1: Cinétique d'extraction

Les teneurs en fer obtenues après 528h de traitement sont variables pour chaque échantillon (Figure VI.11). Toutefois, deux groupes peuvent être identifiés.

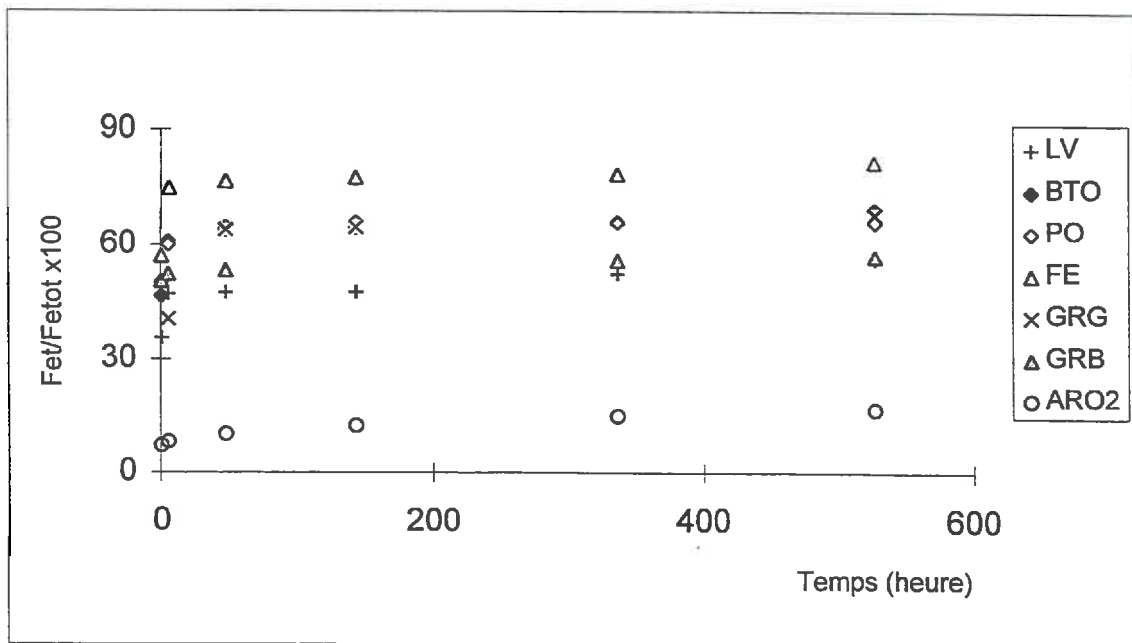


Figure VI.11: Courbes cinétiques d'extraction du fer par le CBD (20°C) sur les échantillons naturels

► Le premier correspond à l'échantillon ARO2 pour lequel le pourcentage maximum de fer extrait est d'environ 17%.

➤ Le second groupe rassemble tous les autres échantillons pour lesquels le pourcentage maximal varie autour de 60%. Notons une valeur nettement plus élevée pour l'échantillon FE avec près de 82% du fer total dissous en trois semaines de traitement.

Plus précisément, il existe un classement décroissant des teneurs extraites après 528h qui est le suivant:

FE>BTO>GRG=PO>GRB=LV>>ARO2

### 1.1.2: Taux de mise en solution

L'allure des courbes témoigne d'une mise en solution rapide du fer par le CBD. En 1h de traitement, plus de 60% de  $Fe_{528}$  sont passés en solution et plus de 90% après 48h (Tableau VI.5).

Tableau VI.5: Rapport entre les quantités de fer extrait au temps t et la quantité maximale extraite après 528h par le réactif CBD appliqué à 20°C (en %) ( $Fe_t/Fe_{528}$ )

| Echantillons | 1h   | 6h   | 48h  | 144h | 336h |
|--------------|------|------|------|------|------|
| ARO2         | 42,7 | 48,6 | 60,6 | 74,1 | 89,5 |
| GRB          | 88,5 | 91,7 | 93,3 |      | 98   |
| GRG          |      | 59,5 | 93,9 | 95   |      |
| PO           | 76   | 91   | 96,8 | 99,9 | 100  |
| BTO          | 67,1 | 87,8 | 93,1 | 93,1 |      |
| LV           | 63,3 | 83,6 | 84,2 | 84,6 | 93,1 |
| FE           | 69,7 | 91,7 | 93,6 | 94,8 | 96,1 |

Ces remarques ne s'appliquent pas à l'échantillon ARO2. Même si après 1h on obtient déjà 42% de  $Fe_{528}$ , la mise en solution s'effectue ensuite de manière plus régulière. Le processus de dissolution du fer dans l'échantillon ARO2 est plus progressif que dans les autres échantillons.

## **1.2: CBD à 4°C**

### 1.2.1: Cinétiques d'extraction

Les résultats obtenus (figure VI.12) sont comparables à ceux du traitement CBD-20°C, avec toutefois des pourcentages légèrement inférieurs pour tous les échantillons et toutes les durées d'extraction. On retrouve la séparation entre les deux ensembles avec d'une part l'échantillon ARO2



dont le pourcentage de fer dissous est de l'ordre de 15 et d'autre part le reste des échantillons dont le pourcentage de fer dissous après 528h est de 60. L'échantillon FE présente toujours des valeurs légèrement supérieures aux autres.

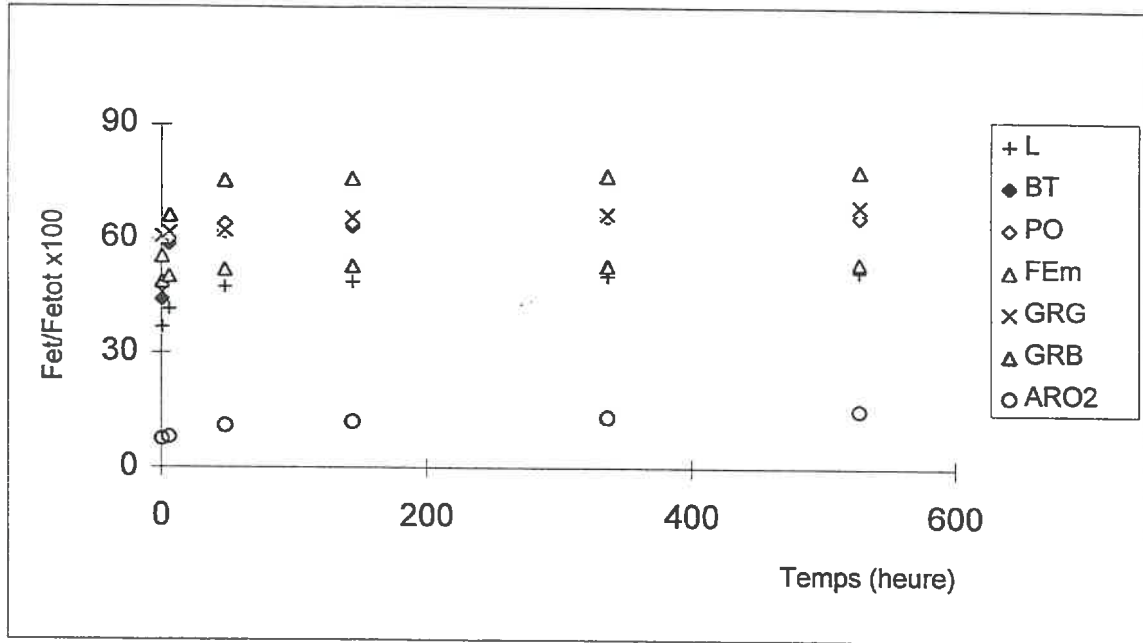


Figure VI.12: Courbes cinétiques d'extraction du fer par le CBD (4°C) sur les échantillons naturels

On retrouve le classement décroissant suivant:

$$FE > GRG > BTO > PO > GRB > LV >> ARO2$$

### 1.2.2: Taux de mise en solution

Si les quantités extraites à 4°C sont légèrement inférieures à celles extraites à 20°C par le CBD, les vitesses de mise en solution sont quasi-identiques ou parfois supérieures. Ceci est marqué essentiellement pour le traitement de 1h où le pourcentage de  $Fe_{528}$  dissous est plus élevé à 4°C qu'à 20°C (tableau VI.6). Et sur l'ensemble de la cinétique, ce sont pour les échantillons LV et ARO2 que l'accroissement du taux de dissolution du fer est le plus net. Pour 48h de traitement, nous observons respectivement 92 et 72% de  $Fe_{528}$  passés en solution à 4°C alors qu'à 20°C nous n'avons que 84 et 60%.

Tableau VI.6: Rapport entre les quantités de fer extrait au temps t et la quantité maximale extraite après 528h par le réactif CBD appliqué à 4°C (en %) ( $Fe_t/Fe_{528}$ )

| Echantillons | 1h   | 6h   | 48h  | 144h | 336h |
|--------------|------|------|------|------|------|
| ARO2         | 49,2 | 52,6 | 72,2 | 79,1 | 86,5 |
| GRB          | 90,7 | 93,2 | 96,6 | 98,4 | 98,4 |
| GRG          | 88,4 | 89,9 | 90,7 | 95,5 | 96,6 |
| PO           | 72,4 | 90,9 | 97,1 | 97,2 | 99,8 |
| BTO          | 65   | 86,5 | 91,7 | 93,3 | 97,2 |
| LV           | 71,3 | 80,5 | 92   | 94,6 | 97,7 |
| FE           | 71,2 | 85,1 | 96,7 | 97,3 | 98,4 |

Il ressort de tout cela que les courbes cinétiques sont toujours séparées en deux parties. Les premières heures de traitement montrent une pente très forte suivie d'un plateau apparaissant dès 48h de traitement.

### 1.3: EDTA

#### 1.3.1: Cinétique d'extraction

Les résultats des cinétiques d'extraction menées par le réactif EDTA sur les échantillons naturels sont reportés sur la figure VI.13. Au bout de trois semaines de traitement, les teneurs varient beaucoup, de 2% du fer total pour l'échantillon BTO à 15,5% pour l'échantillon LV. Pour les autres échantillons, les pourcentages extraits s'échelonnent entre les deux mais ils restent toujours inférieurs à 10%. Notons que les deux échantillons GRG et GRB ont un comportement analogue avec 2,5 et 2,12% pour 1h de traitement et 8,7 et 8,1% pour 528h de traitement.

#### 1.3.2: Taux de mise en solution

L'allure des courbes (figure VI.13) indique que la mise en solution du fer par l'EDTA est un phénomène plus ou moins rapide et régulier suivant les cas. Dans le tableau VI.7, on constate que l'échantillon ARO2 présente le taux de dissolution le plus élevé pour 1 heure de traitement avec 51% de  $Fe_{528}$  passés en solution. Et dès 144 heures de traitement on atteint une valeur relativement stable puisque l'on a 92,8% de  $Fe_{528}$  et 95,8% au bout de 336 heures.

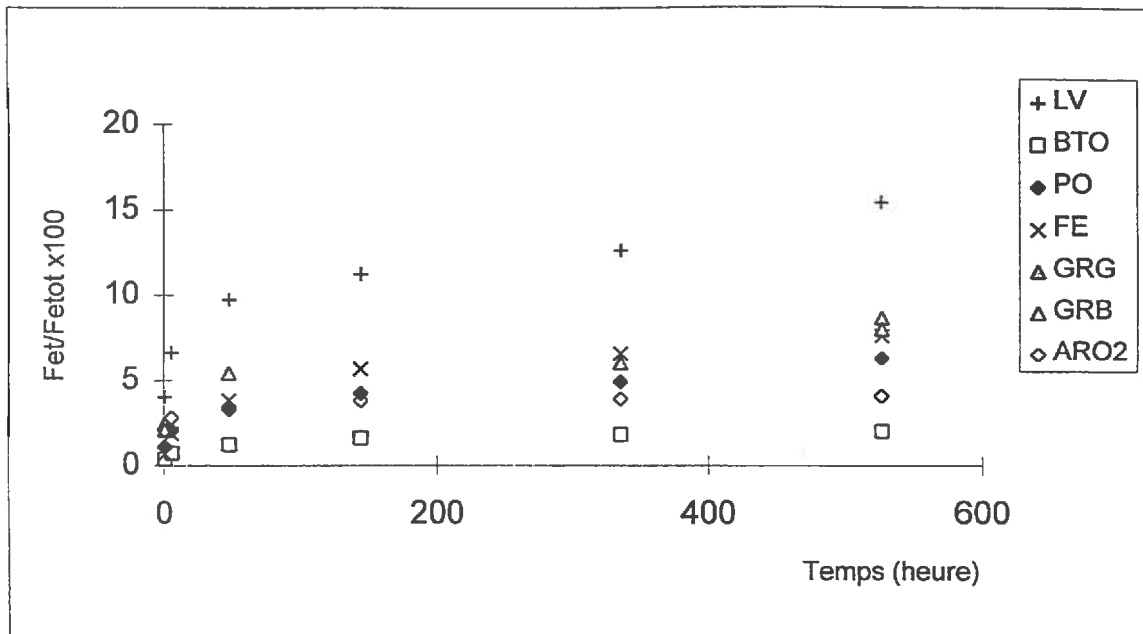


Figure VI.13: Courbes cinétiques d'extraction du fer par le réactif EDTA appliqué sur les échantillons naturels

Tableau VI.7: Rapport entre les quantités de fer extrait au temps t et la quantité maximale extraite après 528h par le réactif EDTA (en %) ( $Fe_t/Fe_{528}$ )

| Echantillons | 1h   | 6h   | 48h  | 144h | 336h |
|--------------|------|------|------|------|------|
| ARO2         | 51   | 69,4 | 81,4 | 92,8 | 95,8 |
| GRB          | 26,3 |      |      |      |      |
| GRG          | 28,4 |      | 62,3 |      | 69   |
| PO           | 17,9 | 32,9 | 53,8 | 66,4 | 77,6 |
| BTO          | 19,1 | 36,2 | 61,1 | 79,8 | 90   |
| LV           | 26   | 42,7 | 62,7 | 72,6 | 81,5 |
| FE           | 9,2  | 24,6 | 50,1 | 74,1 | 85,7 |

L'échantillon BTO présente également une certaine stabilité dans les pourcentages extraits lors des deux derniers traitements à savoir près de 80% et 90% de  $Fe_{528}$  pour 144 et 336 heures d'extraction. Mais à la différence de l'échantillon ARO2, la mise en solution est moins rapide dans les premières heures du traitement avec seulement 19,5% après 1 heure. Les autres échantillons montrent un comportement assez analogue qui s'exprime par une mise en solution progressive du fer. Il faut souligner cependant que pour les échantillons GRG, PO et LV le traitement de trois semaines (528h) provoque une augmentation du fer dissous beaucoup plus marquée. En effet, en trois semaines (528h) on accroît de 20 à 30% suivant les cas les quantités extraites par un traitement de deux semaines (336 h).

## 2: Les réactifs utilisés « ponctuellement »

Les différents réactifs n'ont été appliqués que sur deux échantillons, LV et BTO qui correspondent à deux situations extrêmes vis à vis du CB. Dans le tableau VI.8 sont inscrits les pourcentages de fer total dissous pour les différents réactifs. Nous considérons également en tant qu'utilisation ponctuelle, le pourcentage de fer extrait après trois semaines de traitement à l'EDTA, tel que cela avait été proposé par JEANROY (1983).

Les pourcentages obtenus par le CB sont les plus élevés, qu'il s'agisse du traitement à 80°C ou du traitement à 20°C. Le tétraborate et le tampon carbonate-bicarbonate extraient des quantités de fer très faibles, toujours inférieures à 1 %. Tous les deux montrent vis à vis des deux échantillons un comportement tout à fait identique. Le CB et l'EDTA donnent des pourcentages de fer dissous assez comparables, avec respectivement 22% et 17% pour LV et 1,94% et 2,02% pour BTO. Le pyrophosphate extrait un pourcentage de fer semblable à celui de l'EDTA pour l'échantillon LV mais beaucoup plus élevé pour l'échantillon BTO.

Tableau VI.8: Pourcentage de fer extrait par rapport au fer total dans les échantillons LV, BTO par plusieurs réactifs d'extraction appliqués ponctuellement.

| Réactifs                      | Température | durée d'extraction | LV %  | BTO % |
|-------------------------------|-------------|--------------------|-------|-------|
| CB                            | ambiante    | 3 semaines         | 22,31 | 1,94  |
| CBD                           | 80°C        | 1h30               | 47,69 | 75,56 |
| CBD                           | ambiante    | 3 semaines         | 56,28 | 69,39 |
| Oxalate                       | ambiante    | 4h (obscurité)     | 42,10 | 29,49 |
| EDTA                          | ambiante    | 3 semaines         | 15,52 | 2,02  |
| pyrophosphate                 | ambiante    | 16h                | 17,39 | 12,61 |
| tétraborate                   | ambiante    | 1h                 | 0,82  | 0,13  |
| Tampon carbonate /bicarbonate | ambiante    | 1h                 | 0,87  | 0,07  |

## IV: CONTROLE MINERALOGIQUE PAR DIFFRACTION DIFFERENTIELLE DES RAYONS X (DXRD)

La diffraction différentielle des rayons X a été appliquée sur les échantillons ayant été traités avec le réactif CB et avec le réactif EDTA. Dans les deux cas on prend le temps maximal de

traitement à savoir trois semaines. Les diagrammes de diffraction différentielle obtenus respectivement pour le CB et l'EDTA sont présentés dans l'annexe VI.2 et l'annexe VI.3. Rappelons que les diagrammes de rayons X des échantillons non traités sont présentés dans l'annexe IV.2 (a et b).

➤ Les diagrammes de diffraction différentielle obtenus après un traitement au CB, ont été réalisés pour les échantillons BTO, SO, GRG et FE. Dans le chapitre IV, nous avons vu que ces échantillons contenaient des « oxydes » de fer: la goethite pour les échantillons BTO, SO, GRG et FE et la lépidocrocite à l'état de traces pour les échantillons BTO, SO et GRG. Sur les diagrammes de diffraction différentielle, aucun « oxyde » n'est observable, quel que soit l'échantillon concerné. Cela signifie que le CB ne met en solution ni la goethite, ni la lépidocrocite présentent dans les échantillons et ce quel que soit leur degré de cristallinité.

➤ Les diagrammes de diffraction différentielle obtenus après un traitement à l'EDTA, ont été réalisés sur les échantillons LV, BTO, PO, et GRG. Pour l'échantillon LV, la goethite n'est pas identifiable sur le diagramme. Cela signifie que le réactif EDTA ne met pas en solution ce minéral, puisqu'il existe dans l'échantillon initial. En revanche on observe quelques pics pouvant correspondre à la lépidocrocite mais cela ne peut être affirmé. Pour l'échantillon BTO, on n'observe aucuns pics correspondant à la goethite, en revanche des pics de lépidocrocite sont bien visibles. Cela permet de dire que l'EDTA laisse intacte la goethite mais affecte la lépidocrocite. On observe également un petit pic pouvant correspondre à la raie principale de la ferrihydrite ( $d=0,250$  nm) mais cela ne peut être dit avec certitude. Cependant, si tel est le cas, cela supposerait que l'EDTA met en solution la ferrihydrite et que la DXRD permet de la mettre en évidence dans les échantillons. Pour l'échantillon PO comme pour l'échantillon GRG, le diagramme de diffraction différentielle est de moins bonne qualité que pour les deux échantillons précédents. Sur ces deux diagrammes, on observe des pics correspondant à la lépidocrocite et à la ferrihydrite. Ce qui laisserait supposer que le réactif EDTA met en solution ces deux minéraux. Mais ceci doit être pris avec précaution car on remarque aussi des pics correspondant à la goethite. Or nous venons de voir pour les deux échantillons précédents que ce minéral n'était pas touché par l'EDTA.

☉ La diffraction différentielle a donc apporté plusieurs informations:

☞ le réactif CB ne dissout aucun « oxyde » présent dans les échantillons;

- ☞ le réactif EDTA ne dissout pas la goethite, mais met en solution la lépidocrocite et la ferrihydrite;
- ☞ la diffraction différentielle appliquée sur des échantillons traités avec le réactif EDTA, permet éventuellement de mettre en évidence la ferrihydrite dans les échantillons naturels.

## V: LA DISSOLUTION DIFFERENTIELLE CBD-CB

Pour illustrer notre propos, nous avons choisi quatre échantillons, LV, BTO, PO et ARO2 dont les cinétiques sont représentées respectivement sur les figures VI.14, VI.15, VI.16 et VI.17. Ces courbes ont été obtenues en soustrayant les pourcentages de fer  $Fe_e/Fe_{tot}$  mis en solution par les réactifs CBD et CB. Elles correspondent à la différence des courbes des figures VI.11 et des figures VI.3 à VI.5).

- En fonction de l'allure des courbes, deux groupes sont distingués:
  - ☞ les échantillons BTO et ARO2 pour lesquels les fonctions sont monotones et positives;
  - ☞ les échantillons LV et PO pour lesquels la courbe passe par un maximum respectivement pour 48h et 144h de réaction.

Ce dernier cas correspond à ce qui avait déjà été observé (figure VI.18) pour les échantillons GRG et GRB lors de travaux antérieurs (TROLARD *et al.*, 1993). Ces observations sont différentes des résultats obtenus par JEANROY *et al.* (1991) et TROLARD *et al.* (1995b) sur les sols oxydés des régions de climat chaud.

### 1: Origine de l'inversion de pente

- Cette inversion de pente peut être expliquée par des cinétiques de mise en solution du fer différentes par le CBD et par le CB.
  - ☞ La mise en solution du fer par le CB n'est due qu'à l'action complexante du citrate. Ce ligand va donc déplacer le fer des autres formes sous lesquelles il se trouve dans le milieu naturel et notamment entrer en compétition avec d'autres ligands. Le compartiment mis en solution par le

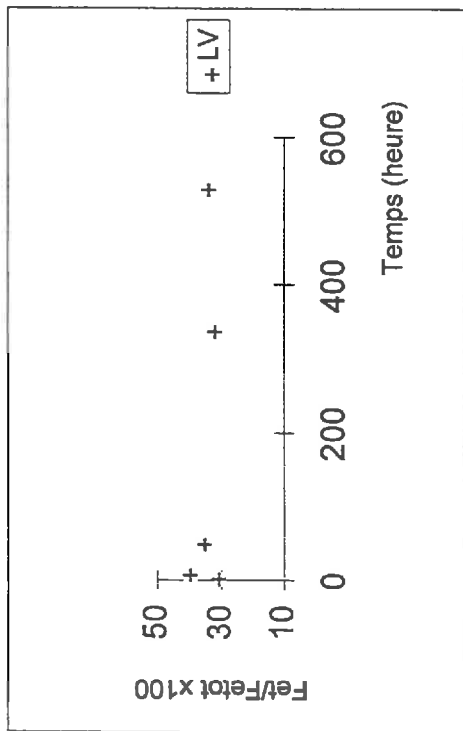


Figure VI.14: Courbe cinétique correspondant à la différence CBD-CB pour l'échantillon LV

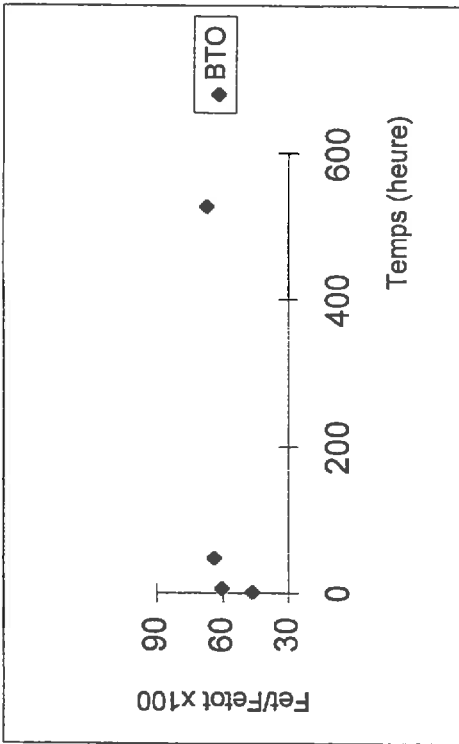


Figure VI.15: Courbe cinétique correspondant à la différence CBD-CB pour l'échantillon BTO

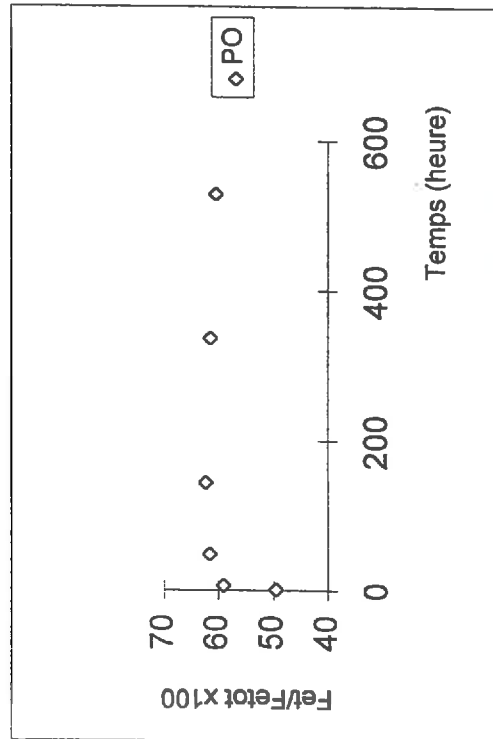


Figure VI.16: Courbe cinétique correspondant à la différence CBD-CB pour l'échantillon PO

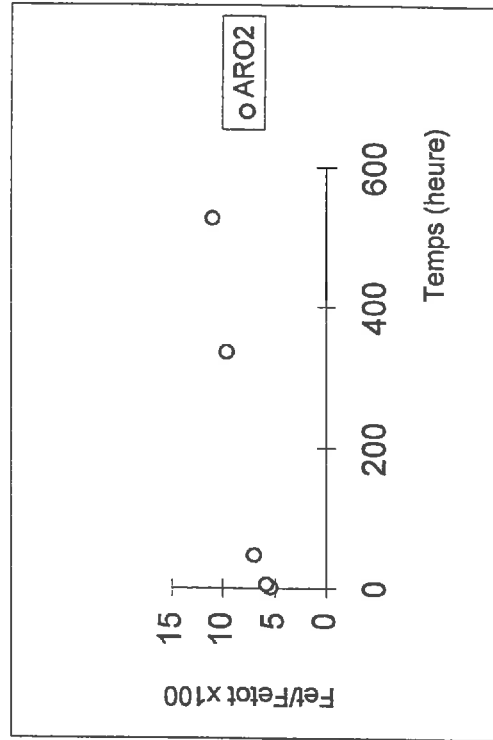


Figure VI.17: Courbe cinétique correspondant à la différence CBD-CB pour l'échantillon ARO2

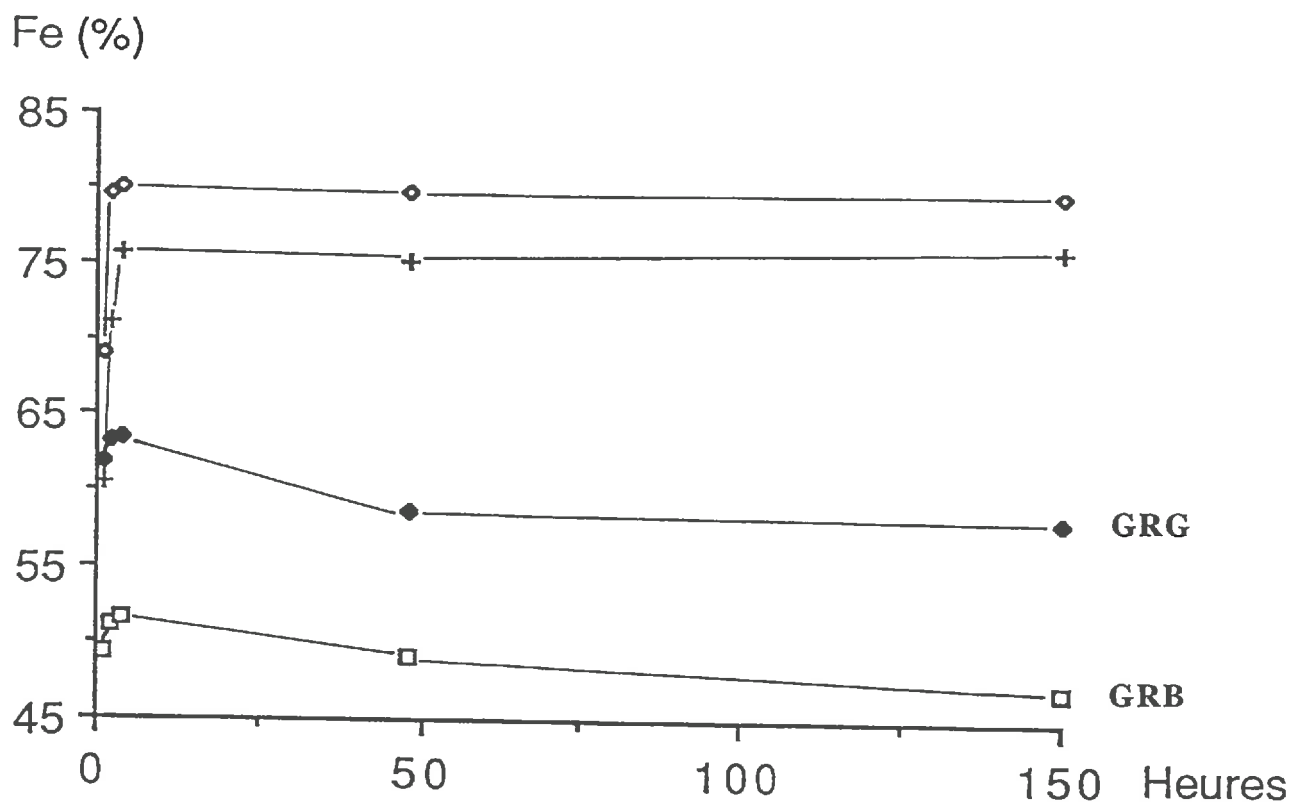


Figure VI.18 : Courbes cinétiques différentielles (CBD-CB) de dissolution du fer (*d'après Trolard et al, 1993*).

CB et correspondant à du fer disponible sans réduction, va être nommé pour simplifier « FeCB ». Il peut s'agir de fer sous forme FeII soit sous forme FeIII. La mise en solution totale du fer de ce compartiment est plus ou moins rapide.

☞ Dans le réactif CBD, le dithionite va réduire le fer III en fer II. Ce changement d'état va provoquer une déstabilisation des structures et de ce fait augmenter la solubilité du fer. Dans ces conditions, le citrate va complexer le fer plus facilement. Avec le réactif CBD, la mise en solution du fer de ce compartiment FeCB est alors plus rapide qu'avec CB. On constate que pour le CBD elle est effective dès la première heure de traitement.

Maintenant que nous avons situé l'origine du phénomène nous pouvons examiner les paramètres dont il dépend.



## 2: Paramètres influençant l'inversion de pente

Rappelons le classement décroissant des échantillons en fonction des pourcentages en fer mis en solution après 528 heures de traitement par le CBD et par le CB.

**CBD** → BTO>PO>LV>>ARO<sub>2</sub>

**CB** → LV>PO>ARO<sub>2</sub>>BTO

Il est précisé également dans le tableau VI.9 le pourcentage de fer extrait par le CB après 528 heures par rapport au fer extrait par le CBD (20°C) pendant la même durée.

Tableau VI.9: Pourcentage de fer extrait par le CB par rapport au fer extrait par le CBD en 528h

|                 | LV   | PO  | ARO <sub>2</sub> | BTO | GRG   | GRB   | FE  |
|-----------------|------|-----|------------------|-----|-------|-------|-----|
| %extrait CB/CBD | 39,6 | 8,6 | 34,5             | 2,8 | 23,44 | 22,24 | 9,5 |

► La teneur en fer extrait par le CB dans les échantillons joue un rôle visiblement important puisque ce sont ces échantillons pour lesquels le compartiment FeCB est le plus élevé qui montrent cette inversion de pente. Mais ce facteur ne peut à lui seul justifier ce phénomène. En effet, pour l'échantillon LV les teneurs extraites sont élevées, soit 22% du fer total. Par contre pour PO, elles sont beaucoup plus faibles, 5,7% et sont même presque identiques à celles de l'échantillon ARO<sub>2</sub>. Pourtant ce dernier exemple ne montre pas d'inversion de pente dans sa courbe cinétique.

► Un second paramètre que constitue le taux de dissolution du fer par les deux réactifs est à prendre en considération (tableaux VI.3 et VI.5)

☞ Prenons l'exemple de l'échantillon LV. Le taux de mise en solution du fer du compartiment FeCB est relativement élevé dans la première heure mais ensuite, il est progressif. Pour le CBD, le taux de dissolution du fer est stable entre 6h et 144h. Il est donc aisé de comprendre que si pendant cette centaine d'heures le CBD extrait entre chaque traitement moins de fer en proportion que le CB, la différence CBD-CB va diminuer. Ceci est renforcé par le fait que la quantité de fer extrait par le CB est élevée et que le rapport CB/CBD est le plus fort parmi les quatre

échantillons (tableau VI.9). Par contre, au delà de 336h, comme le taux de dissolution par le CBD réaugmente

plus que le CB, la différence CBD-CB augmente à nouveau. Ceci apparaît bien sur la courbe (figure VI.14)

☞ Pour l'échantillon PO, la dissolution du fer par le CBD est très rapide et c'est à partir de 48h que le taux de dissolution se stabilise, alors que pour le réactif CB la mise en solution est très modérée et progressive, l'une des moins brutales de tous les échantillons. Ici, l'inversion de pente apparaissant après 144h (figure VI.3) n'est pas liée à des quantités de fer extrait élevées comme dans l'échantillon LV, mais dépend plutôt d'un plus grand écart existant entre les deux taux de mise en solution.

☞ Pour l'échantillon ARO2 dans lequel le CB extrait des teneurs comparables à celles de l'échantillon PO, aucune inversion de pente n'est remarquée. Ceci s'explique par le fait que le taux de dissolution par le CB est rapide (le plus rapide des quatres) tandis que celui du CBD est le plus progressif de tous les échantillons naturels. C'est tout à fait l'inverse de l'échantillon précédent. Ceci permet de comprendre pourquoi pour une même teneur en fer extrait, on observe ou pas d'inversion de pente sur les courbes cinétiques.

☞ Pour l'échantillon BTO, les taux de dissolution par le CB sont comparables à ceux de l'échantillon PO, à savoir très progressifs. Quant au CBD, le taux de dissolution se stabilise à partir de 48h. Au regard de ce que l'on a vu précédemment ces conditions pourraient engendrer une inversion de pente. Seulement pour l'échantillon BTO, les quantités extraites par le CB sont très faibles et représentent moins de 3% de ce qui est extrait par le CBD. Ces teneurs sont alors négligeables dans la différence CBD-CB.

⊙ En résumé, l'inversion de pente observable sur certaines courbes cinétiques de la différence CBD-CB, résulte du fait que la cinétique est contrôlée par le compartiment le plus facilement extractible. Ceci résulte de la combinaison des différents facteurs que sont les teneurs en fer extraites par le CB et les taux de mise en solution du fer par les réactifs CBD et CB. Les conditions favorables ou non à l'apparition de cette inversion de pente sont résumées dans le tableau

VI.10. Pour les situations ne correspondant pas à des exemples étudiés, nous émettons des hypothèses établies à partir des mécanismes décrits plus haut.

Tableau VI.10: Combinaisons de paramètres favorisant la formation d'une inversion de pente

| réactif CB<br>taux de<br>dissolution | teneur en fer<br>élevée | teneur en fer<br>moyenne               | teneur en fer<br>faible  | réactif CBD<br>taux de<br>dissolution |
|--------------------------------------|-------------------------|--|--------------------------|---------------------------------------|
| progressif                           | inversion<br>possible   | pas d'inversion                        | pas d'inversion          | progressif                            |
| élevé                                | pas d'inversion         | pas d'inversion                        | pas d'inversion          | élevé + plateau                       |
| progressif                           | inversion (LV)          | inversion (PO)                         | pas d'inversion<br>(BTO) | élevé + plateau                       |
| élevé                                | pas d'inversion         | pas d'inversion<br>(ARO <sub>2</sub> ) | pas d'inversion          | progressif                            |

Le taux de dissolution du fer du compartiment FeCB est donc un facteur prépondérant qui dépend à priori:

- ☞ de la taille du compartiment FeCB, à savoir les quantités maximales pouvant être extraites par le CB dans l'échantillon;
- ☞ de la constitution de ce compartiment en sachant qu'elle aura une influence sur la vitesse de mise en solution des formes du fer par le réactif chimique.

Compte tenu des remarques observées ci-dessus, il s'avère primordial de définir plus précisément ce compartiment « FeCB » en le comparant par ailleurs à d'autres réactifs couramment employés dans l'étude des formes du fer (LOVELAND, 1988).

## VI. CONCLUSION

➤ Sur des échantillons de synthèse, le CB s'avère inefficace face à des « oxydes » bien cristallisés comme la goethite et l'hématite mais il met en solution une fraction du fer des « oxydes » mal cristallisés représentés dans notre étude par la lépidocrocite et la ferrihydrite. La diffraction

différentielle des rayons X (DDRX) confirme l'inefficacité du réactif CB pour dissoudre la goethite, mais démontre aussi son inaptitude à mettre en solution la lépidocrocite naturelle.

➤ Pour les échantillons à caractère réducteur, on observe une diminution des quantités de fer extractible par le CB si l'on ne prend pas soin de conserver les conditions d'oxydo-réduction du milieu d'origine. Cette diminution après oxydation du matériau peut atteindre 40%.

➤ Les teneurs extraites par le CB dans les échantillons naturels sont très variables. Retenons cependant que pour les échantillons GRB, GRG et LV, les quantités de fer mises en solution après trois semaines de traitement à 20°C dépassent les 10%. Dans quelques échantillons, cette fraction extractible par le CB présente une certaine sensibilité à l'action du temps. Par exemple, pour les échantillons GRB, GRG et SO, un vieillissement des échantillons de deux ans et demi entraîne une diminution de la quantité de fer extrait lors d'une deuxième cinétique d'extraction. Ce qui n'est pas le cas pour l'échantillon FE.

➤ Indépendamment des teneurs extraites, les taux de mise en solution du fer sont variables. Ainsi, les échantillons LV et ARO2 s'avèrent être particulièrement sensibles au CB.

➤ D'un point de vue pratique, une augmentation de la température (80°C) accélère considérablement la mise en solution du fer. On obtient en quelques heures des teneurs similaires à celles observées après trois semaines de traitement à 20°C. Donc après 30 heures à 80°C, les teneurs extraites sont plus élevées que pour le traitement maximal à 20°C. L'écart est beaucoup plus marqué pour l'échantillon BTO que pour les échantillons GRG et LV.

➤ Parmi les différents réactifs chimiques employés, seul l'EDTA appliqué pendant trois semaines donne des résultats du même ordre de grandeur que ceux obtenus par le CB. Par contre les cinétiques ne sont pas réellement superposables. Pour le réactif CBD, qu'il soit appliqué à 20°C ou à 4°C, les teneurs extraites sont comparables pour un même échantillon mais varient d'un échantillon à l'autre. Notons les quantités de fer extraites particulièrement faibles après trois semaines de traitement pour l'échantillon ARO2. L'abaissement de la température du réactif CBD n'a pas entraîné de diminution de la mise en solution du fer de manière significative, aussi nous ne considérerons dans la suite de ce travail que le traitement CBD appliqué à 20°C. Signalons également

que les teneurs extraites par le CBD appliqué pendant trois semaines à 20°C sont plus élevées que celles obtenues par le CBD appliqué à 80°C pendant 1h30.

➤ Comme le montre la diffraction différentielle des rayons X (DDRX), l'EDTA met en solution la lépidocrocite et peut-être la ferrihydrite présentes dans les échantillons naturels. Ceci n'est pas observé lorsque la DDRX est associé au réactif CB. Dans les deux cas la goéthite reste intacte. Si la mise en solution de la ferrihydrite par l'EDTA pouvait être confirmée, cela signifierait que la combinaison de la DDRX avec l'EDTA permet de mettre en évidence la présence de la ferrihydrite. Signalons que dans nos échantillons ceci est impossible si on utilise la diffraction simple des rayons X ou si on utilise la DDRX combinée avec le réactif CB.

➤ La dissolution différentielle CBD-CB réalisée sur des échantillons issus d'environnement hydromorphe a mis en avant le fait que la mise en solution du fer est contrôlée par le compartiment extractible par le CB. Ce point doit être considéré avec attention pour toute étude faisant appel à la différence entre deux réactifs.

# QUATRIEME PARTIE

INTERPRETATIONS GENERALES

## Chapitre VII: Calibration du réactif CB

L'objectif de ce chapitre est de préciser l'action du CB et son domaine de réactivité vis à vis des formes du fer et de le comparer à la compartimentation habituellement définie par le biais d'autres réactifs d'extraction sélective.

### I: LES ECHANTILLONS DE SYNTHÈSE

➤ Les résultats (chapitre VI) ont permis de montrer que le CB n'attaque pas les « oxydes » de fer bien cristallisés comme la goethite et l'hématite. Les très faibles teneurs extraites, inférieures à 0,1% du fer total, sont vraisemblablement dues à un « nettoyage » de surface de l'oxyde plutôt qu'à une réelle attaque du minéral.

Des critiques peuvent être émises concernant la morphologie de l'hématite. Rappelons que celle-ci est sous forme d'aiguilles et non de plaquettes comme traditionnellement observées (SCHWERTMANN et CORNELL, 1991). Cette caractéristique pourrait avoir une influence sur le processus de dissolution (BORGGAARD, 1988), notamment par le biais de la surface spécifique. Cependant, nous avons choisi de conserver ce cristal sous cette forme et de ne pas suivre le protocole chimique et ce pour deux raisons.

☞ La première est que les travaux précédents (JEANROY *et al.*, 1991; TROLARD *et al.*, 1995b) témoignaient de l'inefficacité du CB sur ce minéral, ce qui a d'ailleurs été confirmé dès nos premières extractions.

☞ La seconde raison est que l'hématite, d'origine pédogénétique, ne semble pas se former dans les sols hydromorphes de climat tempéré (SCHWERTMANN et TAYLOR, 1989). Dans

le cadre de notre étude ce minéral revêt donc une importance moindre par rapport aux autres oxydes (goethite, lépidocrocite et ferrihydrite).

➤ En revanche, le CB permet une dissolution réelle de la lépidocrocite et de la ferrihydrite, néanmoins incomplète au bout de trois semaines de traitement. Il faut souligner une anomalie résidant dans le fait que la lépidocrocite est plus sensible à l'action du CB que la ferrihydrite. Or ce devrait être le contraire, si l'on tient compte de leur degrés de cristallinité et comparativement à ce que l'on observe habituellement dans les extractions sélectives (BORGGAARD, 1988). Deux explications non exclusives sont proposées.

☞ La première est que la lépidocrocite que nous avons préparée est assez mal cristallisée. Aucune structure en aiguille n'est identifiable. Ce caractère va donc accroître sa sensibilité vis à vis de la dissolution, un minéral « amorphe » étant toujours plus facilement dissous qu'un minéral bien cristallisé.

☞ La deuxième explication est que l'échantillon de ferrihydrite renferme quelques aiguilles de goethite. Nous venons de voir que le CB n'a aucun effet sur celle-ci. Comme elle est toutefois prise en compte dans la détermination du fer total utilisé pour le calcul du pourcentage dissous, on surestime alors le fer attribué à la ferrihydrite.

Comme précédemment il peut nous être reproché le fait que la lépidocrocite soit mal cristallisée et ne rassemble pas vraiment toutes les caractéristiques propres à ce minéral. Il est important d'avoir conscience de la limite de la représentativité de la lépidocrocite synthétisée. Mais encore une fois, précisons qu'en milieu hydromorphe les formes minérales sont mal cristallisées. De la sorte, la lépidocrocite que nous utilisons ne constitue pas un échantillon aberrant par rapport aux objets qui nous intéressent.

⊖ En conclusion, l'utilisation des « oxydes » de synthèse a permis de montrer que le CB est inefficace pour dissoudre des « oxydes » bien cristallisés, mais au contraire qu'il est efficace sur des « oxydes » présentant un degré de cristallinité faible, la dissolution restant toutefois faible.



## II: LES ECHANTILLONS NATURELS

### 1: Les échantillons à caractères rédoxiques

Les échantillons rédoxiques montrent un comportement très variable vis à vis du CB et se répartissent en deux grands groupes caractérisés par une sensibilité croissante à l'action du réactif. La limite entre les deux est placée à un pourcentage de fer dissous au bout de trois semaines de 10%. Les deux groupes sont les suivants:

- ☞ les échantillons LV, GRG et GRB dont les teneurs extraites maximales sont supérieures à 10% du fer total;
- ☞ les échantillons PO, SO, BTO et FE pour lesquels les teneurs maximales sont inférieures à 10% du fer total.

#### 1.1: Les échantillons dont les teneurs sont supérieures à 10%

Les échantillons LV, GRG et GRB ont la particularité d'être tous associés à la matière organique: LV car il s'agit de l'horizon organo-minéral et GRG et GRB parce que les gaines rouille qui ont été sélectionnées sont en contact direct avec des tissus végétaux en voie de dégradation.

➤ Dans l'échantillon LV, les teneurs sont très élevées, supérieures à 20% mais surtout elles sont mises en solution très rapidement. Cette fraction extractible est donc particulièrement labile et offre une forte réactivité.

➤ Dans les échantillons GRG et GRB, les teneurs extraites restent importantes, mais dans une moindre mesure que dans l'échantillon LV. De plus, le taux de mise en solution est un peu plus faible. Cela signifie que la fraction extractible dans ces deux échantillons présente toujours une forte réactivité mais qu'elle est aussi constituée d'espèces un peu plus résistantes vis à vis du CB que dans l'échantillon LV.

#### 1.2: Les échantillons dont les teneurs sont inférieures à 10%

Dans ce deuxième groupe, on distingue deux sous-groupes.

➤ Dans un premier sous-groupe, nous avons les échantillons FE, PO pour lesquels les teneurs avoisinent les 6 -7% du fer total. Mais elles se caractérisent par des taux de mise en solution faibles, particulièrement pour l'échantillon FE. Donc même si ces espèces peuvent être encore qualifiées de labiles, elles sont tout de même moins sensibles au CB que dans les cas précédents.

➤ Le deuxième sous-groupe correspond aux échantillons BTO et SO. Les teneurs sont très faibles, inférieures à 2% du fer total et les taux de mise en solution sont parmi les plus faibles. Donc là aussi, nous avons des espèces ferrifères toujours labiles mais qui sont plus résistantes vis à vis du CB que celles associées aux milieux riches en matière organique.

### **1.3: Contrôle des espèces mises en solution par la diffraction différentielle des rayons X**

Comme le montrent les résultats (chapitre VI.§IV), en trois semaines le CB ne dissout pas les « oxydes » de fer tels que la goethite ou la lépidocrocite présents dans les échantillons naturels oxydés.

Pour la goethite, cela conforte les résultats obtenus sur les échantillons de synthèse. Mais ceci peut paraître contradictoire pour la lépidocrocite. Cependant, il faut rappeler que les teneurs extraites pour la lépidocrocite synthétique sont relativement faibles (<10%) et qu'il ne s'agit donc pas d'une dissolution complète. Dans les échantillons naturels, la lépidocrocite est associée à d'autres phases minérales qui rendent sa mise en évidence aux rayons X difficile. Cette technique n'est réellement performante que si la dissolution du minéral est bien avancée, surtout si celui-ci est peu abondant dans le milieu.

### **1.4: Conclusion**

La présence de matière organique semble donc être un facteur déterminant sur la quantité de fer extrait par le CB. Dans ce contexte, le fer se retrouve peut être principalement sous forme de complexes organo-métalliques et d'espèces minérales mal cristallisées; la matière organique étant un inhibiteur de la cristallisation des « oxydes » de fer (SCHWERTMANN, 1966). Nous considérons ainsi que ces espèces, parce qu'elles sont mises en solution par le CB, ont un caractère labile.

## 2: Influence des conditions réductrices du milieu

➤ Pour les échantillons GRB et GRG, on peut se poser la question de savoir si les teneurs supérieures à 10% sont dues au contexte « organique » et/ou au caractère réductique de l'arène au sein de laquelle ils ont été prélevés. Pour cela nous avons procédé à une cinétique d'extraction comparable et réalisée sur le matériau réduit (AR) et non associé à la matière organique. Il ressort de cette expérience (Fig. VI.2) que les pourcentages de fer dissous restent inférieurs à la limite de 10% et sont comparables à ceux des échantillons PO et FE. Ceci confirme le rôle prépondérant de la matière organique dans les teneurs en fer extrait par le CB.

➤ Sur ces mêmes échantillons, nous avons voulu estimer la part du fer ferreux dans les teneurs obtenues. La démarche est présentée dans le chapitre III (§ 2.1.1.b). Il apparaît clairement que le CB extrait moins de fer dans l'échantillon réduit qui a été oxydé (ARO2) que dans l'échantillon réduit conservé en milieu non oxydant (ARN2). Les quantités de fer devenant non extractible varient de 25 à 40% suivant les cas. Le pourcentage le plus élevé correspond aux durées de traitement de 1h et de 1 semaine. Or dans le déroulement de notre expérience, il s'agit des échantillons qui sont restés le plus longtemps en contact avec l'air, avant d'être traités par le CB.

Rappelons que la diffraction différentielle des rayons X appliquée sur les échantillons ARO2 et ARN2 a permis de mettre en évidence la formation de lépidocrocite et de goethite, suite à l'oxydation du matériau. Cette évolution peut expliquer la diminution des quantités de fer extrait entre les deux échantillons. Cela laisse supposer que les formes du fer jouant le rôle de précurseurs de la lépidocrocite et de la goethite sont extraites par le CB dans l'échantillon réduit. Parmi les précurseurs mis en évidence dans un milieu synthétique figurent les « rouilles vertes », hydroxydes mixtes que TAYLOR et McKENSIE (1980) ont supposé exister dans les milieux réducteurs et dont l'évolution par oxydation conduit à la formation de lépidocrocite (SCHWERTMANN et FECHTER, 1994).

⊖ Ainsi, le CB s'avère donc efficace pour extraire une certaine fraction du fer, particulièrement réactive au CB (taux de mise en solution rapide) et sensible à l'oxydation; d'où l'importance de conserver les conditions redox initiales de l'échantillon.

Le second intérêt de ces observations est que l'utilisation du CB dans ces conditions expérimentales permet d'évaluer un taux d'oxydation et de quantifier la part du fer qui évolue sous l'action de l'oxydation par l'oxygène de l'air.

### 3: Rôle de la température

En choisissant d'appliquer le réactif CB à 80°C sur les échantillons naturels, l'objectif était de voir dans un temps minimum s'il était possible d'observer sur les courbes cinétiques un plateau qui permettrait d'évaluer la quantité maximale de fer extrait pour chaque échantillon et de définir alors pour les échantillons la fraction extractible par le CB, notée « FeCB ». Cette analyse n'a été menée que sur trois échantillons LV, GRG et BTO qui étaient représentatifs de l'ensemble des comportements rencontrés vis à vis du CB.

Plusieurs conclusions peuvent être tirées des résultats obtenus.

➤ Dans tous les cas, les pourcentages obtenus au bout de 30h à 80°C sont supérieurs à ceux obtenus au bout de trois semaines à 20°C. La différence est d'autant plus importante que l'échantillon n'est pas associé avec la matière organique (Tableau VII.1).

Tableau VII.1: Comparaison des pourcentages de fer extrait par le CB à 20°C et à 80°C pour les durées maximales d'extraction de chaque traitement.

| Echantillon | 30H (80°C)<br>en % | 3 semaines<br>(20°C) en % | rapport $x_{80°C}/y_{20°C}$ |
|-------------|--------------------|---------------------------|-----------------------------|
| LV          | 26                 | 22                        | 1,18                        |
| GRG         | 18,12              | 16                        | 1,13                        |
| BTO         | 5,31               | 1,94                      | 2,7                         |

☞ Pour les échantillons LV et GRG, même si les teneurs obtenues à 80°C sont plus élevées qu'à 20°C, elles restent du même ordre de grandeur. Le rapport est de 1,2. L'augmentation de la température n'engendre pas dans ce cas de changement très significatif. Simplement le processus est accéléré.

☞ Pour l'échantillon BTO, non associé à la matière organique, les quantités extraites restent faibles, de l'ordre de 5%, mais elles ont été presque multipliées par un facteur 3.

L'augmentation de la température, en accélérant la réaction a donc permis d'accroître la quantité de fer extractible par le réactif dans cet échantillon.

➤ Seule la courbe cinétique de l'échantillon LV présente un palier. La mise en solution du fer est d'ailleurs très rapide avec un taux de dissolution élevé dès les premières heures du traitement. A partir de 3h, le plateau apparaît. Cela peut signifier que l'on a extrait la totalité du fer disponible pour le CB. Toutefois, le pourcentage extrait après 30h, augmente un peu. Pour l'échantillon GRG, le schéma est un peu le même avec cependant une mise en solution plus progressive qui se traduit par un taux de dissolution moins élevé dans les premières heures. De plus, on n'observe pas un plateau aussi net que précédemment. La fraction du fer extractible par le CB dans ces échantillons est vraisemblablement composée de formes assez labiles, facilement accessibles pour le réactif ce qui explique sa mise en solution rapide et presque complète dans le délai de trois semaines à 20°C ou 30h à 80°C.

➤ Pour l'échantillon BTO, la mise en solution du fer reste progressive et se traduit par des taux de dissolution faibles pour les premières heures de traitement. Aucun palier n'est observable. La totalité du fer extractible par le CB n'est donc pas passée entièrement en solution. Précisons ici que l'augmentation de la température accélère la réaction mais n'augmente pas l'efficacité du réactif (HOLMGREN, 1967; JEANROY *et al.*, 1991), si bien que les quantités supplémentaires obtenues à 80°C ne correspondent pas à une nouvelle fraction du fer accessible par le réactif. A 80°C comme à 20°C, le CB met en solution une même fraction définie par une certaine réactivité, simplement à 80°C elle passe en solution plus rapidement. Cette fraction est probablement constituée en grande partie de phases plus résistantes ou présentant un plus fort degré de cristallinité que dans les échantillons associés à la matière organique. Elle reste disponible pour le CB mais nécessite un temps de mise en solution plus long.

#### 4: Conclusion

➤ Ces résultats ont montré l'intérêt de préserver soigneusement les conditions redox initiales des échantillons pour les extractions chimiques car le compartiment « fer extractible par le CB » (FeCB) dans les milieux réducteurs est très fugace, les phases nouvellement formées s'avèrent plus résistantes et peuvent devenir inaccessibles au CB.

➤ Ainsi, au lieu d'utiliser le réactif CB uniquement dans la différence CBD-CB, cette étude a démontré que dans les sols hydromorphes, le réactif CB pouvait être utilisé comme un réactif à part entière. Il extrait une fraction du fer ayant une réactivité définie mais une constitution variable d'un échantillon à l'autre. D'après les résultats, nous supposons que le CB met en solution:

- 1) des composés mixtes hydroxylés de Fe(II) et Fe(III), comme par exemple les « rouilles vertes »;
- 2) des complexes organo-métalliques;
- 3) des gels ferriques, c'est à dire des composés minéraux à ordre à courte distance, plus précisément moins bien cristallisés que la ferrihydrite.

Ces sous-compartiments sont notés respectivement FeCB1, FeCB2, FeCB3 dans la suite.

Les quantités extraites sont plus élevées dans les échantillons plus riches en matière organique. La réactivité des phases extractibles par le CB est d'autant plus marquée que la teneur en matière organique est élevée et/ou que le milieu est réducteur.

➤ L'étude a également mis en évidence l'importance de travailler en cinétique pour établir une compartimentation pertinente des formes du fer. Elle a aussi montré les limites de l'utilisation « ponctuelle » du réactif qui dépend fortement de la constitution particulière du compartiment FeCB. Ainsi, d'un point de vue pratique, trois semaines de traitement à 20°C semblent être une durée convenable pour permettre d'extraire des quantités significatives et représentatives des échantillons riches en matière organique. En revanche, pour les autres échantillons où les espèces sont probablement plus résistantes, par exemple BTO, trois semaines à 20°C ne sont pas suffisantes.

### III: COMPARAISON AVEC D'AUTRES REACTIFS

#### 1: Comportement des différents réactifs

➤ En comparant les quantités extraites par le CB après trois semaines, avec les autres réactifs utilisés ponctuellement (tableau VI.8), on constate que seul l'EDTA extrait des teneurs du même ordre de grandeur. En effet, les quantités obtenues par le CBD et l'oxalate sont nettement supérieures

alors que celles extraites par le tétraborate et le tampon carbonate-bicarbonate sont très inférieures. Le pyrophosphate a un comportement un peu à part. Pour l'échantillon LV, les teneurs sont comparables à celles de l'EDTA, donc proche du CB. En revanche pour l'échantillon BTO, les quantités sont 6 fois plus importantes pour le pyrophosphate. En réalité, la sélectivité de ce réactif pose problème.

☞ L'extraction par le pyrophosphate est généralement utilisée pour estimer les quantités de fer associé à la matière organique (BASCOMB, 1968; McKEAGUE et al., 1971). Mais certains auteurs (JEANROY et GUILLET, 1981; SCHUPPLI *et al.*, 1983) montrent que ce réactif met en suspension de très fines particules « d'oxydes » de fer et c'est peut être le cas dans l'échantillon BTO. Il faut donc rester prudent quant à l'interprétation des données fournies par ce réactif.

☞ Habituellement, le réactif EDTA est utilisé dans l'estimation du fer « amorphe » avec un temps d'extraction minimum de 3 mois (BORGGAARD, 1976; BORGGAARD, 1979). De plus, cet auteur montre que dans de telles conditions, la fraction extractible par l'EDTA est comparable aux quantités de fer mis en solution par le réactif oxalate (2h à 4h, dans l'obscurité). Dans notre cas, le temps maximum d'extraction appliqué avec l'EDTA est de trois semaines. Ceci peut expliquer pourquoi les teneurs sont bien inférieures à celles extraites par l'oxalate.

## 2: Comportement du réactif EDTA vis à vis du réactif CB

### 2.1: Comparaison des cinétiques

Maintenant, étudions de plus près les relations entre les teneurs extraites lors de la cinétique d'extraction par le CB et les teneurs obtenues pour trois semaines de traitement par l'EDTA.

Dans le tableau VII.2 figurent les pourcentages de fer obtenus après une et trois semaines de traitement au CB et trois semaines de traitement à l'EDTA. On constate que pour chaque échantillon, l'égalité entre les deux réactifs n'est pas réalisée systématiquement pour les mêmes durées d'extraction. Ainsi, pour les échantillons AR, GRB, GRG et LV les teneurs obtenues avec l'EDTA sont équivalentes à celles obtenues par le CB appliqué pendant 168h. Dans ce cas, l'extraction menée par le réactif CB constitue un gain de temps par rapport à celle effectuée par le réactif EDTA. Par

contre, pour les échantillons PO, SO, BTO et FE, l'égalité n'est obtenue qu'avec un traitement de 528h, soit pour une même durée que le traitement EDTA. Les chiffres correspondant sont présentés en gras dans le tableau VII.2.

Tableau VII.2: Pourcentage de fer extrait ( $Fe_e/Fe_{tot} \times 100$ ) dans les échantillons naturels par l'EDTA pendant 528h et par le CB pendant 168h et 528h

| échantillons | EDTA<br>(trois semaines) | CB 168h     | CB 528h    |
|--------------|--------------------------|-------------|------------|
| AR           | 4,1                      | <b>4,1</b>  | 5,8        |
| GRB          | 8,1                      | <b>8,1</b>  | 12,7       |
| GRG          | 8,7                      | <b>10</b>   | 16         |
| PO           | 6,3                      | 3,7         | <b>5,7</b> |
| SO           | 1,8                      | 1,1         | <b>1,8</b> |
| BTO          | 2                        | 1,2         | <b>1,9</b> |
| LV           | 15,5                     | <b>16,5</b> | 22,3       |
| FE           | 7,7                      | 3           | <b>7,8</b> |

☉ Nous constatons donc que les cinétiques de dissolution par les deux réactifs ne sont pas similaires pour tous les échantillons. Et parfois, le CB s'avère plus efficace que l'EDTA. Cet écart est d'autant plus marqué que les échantillons sont plus riches en matière organique et/ou à caractère réducteur (LV, GRG, GRB et AR). Cela concerne les échantillons renfermant les phases ferrifères les plus réactives vis à vis du CB. Dans le paragraphe suivant nous allons tenter de comprendre l'origine de ce phénomène.

## 2.2: Mécanismes de mise en solution

Le problème posé est donc de savoir pourquoi le CB permet d'extraire plus rapidement la même quantité de fer de certains échantillons alors que les constantes de complexation du ligand EDTA avec le FeII ( $K_1 = 14,2$ ) et FeIII ( $K_1 = 25,1$ ) en solution sont beaucoup plus élevées que celles du ligand citrate avec FeII ( $K_1 = 4,4$ ) et FeIII ( $K_1 = 11,40$ ) (constantes de stabilité dans SILLEN et MARTELL, 1964). Les complexes avec l'EDTA sont donc plus stables et à priori l'EDTA devrait être plus agressif. Or, c'est le contraire qu'on observe.

D'après BORGGAARD (1992) la dissolution des oxydes de fer à des pH élevés par des ligands comme l'EDTA va être influencée par l'activité du proton. D'une part, le pH va déterminer la



charge de surface des oxydes de fer et la charge du ligand en solution. D'autre part, le pH va déterminer la capacité du ligand à maintenir en solution le complexe de fer III alors formé. La dissolution résulte de l'action combinée des effets du ligand et du proton.

Parmi les mécanismes de mise en solution par un ligand, le mécanisme de complexation de surface semble être le plus probable. Le fer des oxydes est libéré en solution suite à la formation d'un complexe de surface par adsorption du ligand, ce qui affaiblit les liaisons Fe-O (BORGGAARD, 1990). Ceci est suffisant pour permettre la mise en solution du complexe entier.

Suivant ce mécanisme, le type de complexe formé à la surface des oxydes et le nombre de coordination (nombre d'ions fer mis en jeu dans le complexe par molécule de ligand) vont déterminer le taux de dissolution (WIELAND *et al.*, 1988). BORGGAARD (1990) a montré que l'EDTA ayant quatre groupements carboxyles, il formera à la surface des oxydes de fer des complexes de surface tétranucléaires. Or, il s'avère que de tels complexes retardent ou inhibent la dissolution des oxydes de fer car le nombre de liaisons à briser avant que le complexe Fe-EDTA soit libéré en solution est plus important que pour les complexes mono- ou binucléaires (CHANG et MATIJEVIC, 1983; BORGGAARD, 1990, 1991).

En revanche, le citrate forme à la surface des oxydes de fer des complexes bidentates et mononucléaires (STUMM et SULZBERGER, 1992). Ceci peut permettre d'expliquer pourquoi dans certains échantillons la mise en solution du fer est plus rapide par le CB que par l'EDTA.

Les mécanismes réactionnels étant différents, on peut s'attendre à ce que les compartiments extraits soient également différents.

### **2.3: DDRX menée sur les échantillons traités avec les réactifs CB et EDTA**

Nous allons prendre ici l'exemple des échantillons BTO et GRG dont les diagrammes de DXRD obtenus à la fois pour le CB et l'EDTA, sont présentés en annexe VI.2 et VI.3.

Nous avons observé que le CB ne met en solution aucun « oxyde » de fer naturel. En revanche, pour l'échantillon BTO notamment, il apparaît clairement que le réactif EDTA met en solution la lépidocrocite. C'est peut être le cas aussi pour la ferrihydrite, mais nous ne pouvons

l'affirmer. Soulignons toutefois que l'incertitude qui touche la ferrihydrite ne concerne pas sa mise en solution possible ou non par l'EDTA. Elle a déjà été démontrée par BORGGAARD (1992). Seulement, si nous n'observons pas de ferrihydrite sur le diagramme différentiel c'est probablement dû au fait qu'elle est peu abondante dans le milieu ou très difficilement observable aux rayons X et non qu'elle résiste à l'EDTA.

☉ Tout ceci montre que l'EDTA et le CB ne mettent pas en solution le même compartiment du fer et que si l'EDTA affecte les « oxydes » cristallisés dans le milieu naturel, le CB en revanche, ne les dissout pas.

Cela confirme ce que nous pressentions à savoir que des quantités équivalentes de fer extrait pour un même temps d'extraction par deux réactifs, ne signifie nullement qu'il s'agisse des mêmes formes minérales. Ainsi, les compartiments « fer extractible par le CB » et « fer extractible par l'EDTA » ne sont pas identiques, bien que les quantités extraites soient comparables. Et rien ne permet d'affirmer que le compartiment « FeCB » est inclus dans le compartiment « FeEDTA ». D'ailleurs, JEANROY (1983) émettait des réserves sur l'efficacité du réactif à extraire les complexes hydroxoferriques. Ceci indique donc la non continuité du compartiment extractible par l'EDTA vis à vis du « continuum » existant entre les différentes formes du fer. Or rien ne permet d'affirmer qu'il en est de même pour le CB.

## 2.4: Conclusion

Cette étude comparative a montré d'une part, que les cinétiques de mise en solution du fer sont différentes entre l'EDTA et le CB, ce dernier s'avérant plus efficace que l'EDTA sur les fractions ferrifères les plus réactives et, d'autre part, que les compartiments ferrifères mis en solution par ces deux réactifs présentent des différences, bien que les quantités extraites soient comparables.

Les cinétiques de mise en solution pour chaque réactif sont donc très influencées par la constitution des compartiments « fer extractible » qu'ils définissent. Ainsi, on doit rester très prudent lorsque l'on décide de comparer entre eux plusieurs réactifs d'extraction sélective.

### 3: Regard critique sur l'utilisation des réactifs d'extraction sélective.

Ces diverses observations portant sur les réactifs CB et EDTA, nous amènent à émettre certaines remarques concernant l'utilisation des réactifs chimiques d'extraction.

1) La première remarque concerne la non correspondance qui peut exister entre des quantités de fer extraites par deux réactifs et la composition de leur compartiment « fer extractible ». Cela vient d'être confirmé dans notre étude entre le CB et l'EDTA. Or, le contraire est souvent observé dans de nombreux travaux. Ainsi, BORGGAARD (1979) indique que l'EDTA extrait la même quantité de fer en 85 jours que l'oxalate en 2h00 et propose alors le réactif EDTA comme spécifique du fer amorphe. Mais ce test n'a été effectué que sur un seul horizon. Ceci est d'ailleurs remis en cause par McKEAGUE et SCHUPPLI (1985). Par ailleurs, TORRENT *et al.* (1980) montrent que l'EDTA peut dissoudre de l'hématite présente dans des sols de terrasses alluviales en climat méditerranéen. Donc comparer entre eux deux réactifs pose le problème de la constitution de leur compartiment « fer extractible » qui peut varier d'un sol à l'autre.

2) Nous avons également observé que les mécanismes de mise en solution des réactifs sont très variables et ce paramètre est d'autant plus important que le processus mis en jeu est la complexolyse. Ainsi, pour un même compartiment du fer la mise en solution par deux réactifs différents peut se faire à des vitesses différentes, donc l'utilisation d'un réactif de manière ponctuelle atteint ici ses limites et nous pensons qu'une approche compartimentale des formes du fer nécessite l'analyse des cinétiques. On obtient ainsi des informations sur les teneurs extraites mais aussi sur la vitesse de mise en solution du fer et donc sur la réactivité du compartiment « fer extractible ». Aussi, les outils analytiques proposés dans la littérature (par exemple JEANROY, 1983) pour appréhender les formes du fer par le biais de réactifs utilisés « ponctuellement » sont quelque peu criticables. Ces réserves ne portent pas sur la sélectivité de chaque réactif et de la définition de leur compartiment « fer extractible ». Cette étape a souvent fait l'objet d'études approfondies (comparaison avec d'autres techniques physiques..). Mais la critique repose plutôt sur le fait qu'une utilisation ponctuelle d'un réactif ne permet pas de prendre en considération la variation de la constitution d'un compartiment ferrifère d'un sol à l'autre et les différences de vitesses de mise en solution qui en découlent.

3) Le troisième point concerne le fait que l'on cherche souvent à associer à une teneur en fer extrait par un certain réactif, une espèce minérale ou une fraction du fer donnée. SCHWERTMANN (1988) propose d'associer à des rapports Fe extrait par l'oxalate/Fe extrait par le CBD variables, des phases minérales différentes. Or ceci est repris ensuite dans la littérature ( par exemple GENON et al., 1994) sans autres contrôles et utilisé comme critère diagnostic (AFES, 1992). Une fois définie opérationnellement une fraction ferrifère extractible par un réactif donné, on ne peut établir un lien avec un compartiment minéral, organo-minéral ou avec un ensemble de compartiments que sur la base de l'analyse cinétique des extractions chimiques et de la DXRD.

#### IV: CONCLUSION

➤ L'ensemble de cette étude a permis de montrer que dans des environnements hydromorphes le réactif CB pouvait être considéré comme un réactif chimique à part entière et non pas comme un réactif permettant par différence avec le réactif CBD de définir seulement un compartiment du fer disponible avec réduction.

➤ Dans les environnements hydromorphes, il est important de conserver les conditions redox initiales, au cours du prélèvement et de l'extraction car les phases ferrifères présentes sont métastables et très sensibles à l'oxydation.

➤ En appliquant le réactif CB sur des échantillons naturels et synthétiques, il semble que la fraction extractible par le CB soit constituée de phases ferrifères associées au fer ferreux (FeCB1), de complexes organo-métalliques (FeCB2) et aussi de gels ferriques (FeCB3), présentant des réactivités différentes. Pour chaque échantillon, les proportions de ces différentes phases peuvent varier. Les compartiments « fer extractible par le CB » ne sont pas nécessairement superposables et de ce fait , il en résulte des taux de mise en solution différents.

➤ Pour l'ensemble des échantillons, l'obtention des teneurs en fer extrait par le CB les plus élevées et dans nos conditions expérimentales, semble liée à la richesse en matière organique. En revanche, la réactivité des phases extractibles dépend à la fois de la présence de la matière organique et des conditions réductrices. Dans les environnements où ces conditions sont réunies, les compartiments sont alors très labiles.

➤ L'important avec le réactif CB est qu'il permet de définir opérationnellement une fraction caractérisée par une certaine réactivité et non d'accéder à une fraction minéralogique précise. Dans le détail le compartiment est lui-même composé de phases de réactivité variable. Cette réactivité peut être mise en relation soit 1) avec la nature des constituants minéralogiques, des complexes organo-métalliques ou des gels étant mis plus rapidement en solution que des « oxydes » ayant un degré de cristallinité plus élevé, soit 2) avec l'accessibilité des sites, les phases ayant les sites les plus accessibles étant plus rapidement mises en solution.

➤ En comparant l'action du CB avec celle d'autres réactifs, notamment l'EDTA, il est apparu que sur divers échantillons les cinétiques d'extraction peuvent être très différentes d'un réactif à l'autre et que dans ces conditions, l'utilisation ponctuelle d'un réactif s'avère très délicate.

➤ Ce qu'il est aussi important de retenir de tout cela, est que dans le milieu naturel, le réactif CB permet de caractériser une fraction du fer fortement réactive qui peut donc jouer un rôle considérable dans la capacité d'un sol à adsorber divers éléments potentiellement polluants. Dans ces conditions, l'extraction par le CB constitue une bonne méthode. En cela, on rejoint les remarques émises par BORGGAARD (1992) concernant le compartiment défini par les réactifs EDTA et oxalate.

➤ Ces observations confirment le fait que l'utilisation « ponctuelle » d'un réactif chimique est à prendre avec prudence, notamment pour des réactifs mettant en jeu des mécanismes de complexolyse, car la cinétique est très influencée par la constitution du compartiment extractible. Aussi, pour appréhender les formes du fer par une approche compartimentale, l'analyse des cinétiques est indispensable.

# Chapitre VIII: Compartimentation des formes du fer

L'objectif de ce chapitre est d'établir une compartimentation des formes du fer à partir des différentes approches que nous avons suivies jusqu'à présent. Dans un premier temps, il s'agira de présenter cette compartimentation pour les différents traits pédologiques identifiés sur le terrain. Ensuite, nous replacerons cela dans un contexte plus général, à l'échelle du versant en faisant appel notamment aux données géochimiques et hydriques disponibles, afin de mieux cerner la dynamique du fer dans le système.

## I. COMPARTIMENTATION DES FORMES DU FER A L'ECHELLE DU PROFIL

Nous allons considérer les horizons individuellement en traitant distinctement les différentes expressions du fer identifiées dans chacun. Cette compartimentation est établie à partir des données minéralogiques, micromorphologiques et des résultats obtenus par les techniques de dissolution sélective, notamment par les réactifs CBD et CB. Nous prendrons en compte à la fois les teneurs en fer dissous et les taux de mise en solution.

### 1: L'arène sablo-argileuse réductique, IICGO.

#### 1.1: L'arène à matrice bleuâtre

► La matrice bleuâtre sans traces d'oxydation, notée AR se caractérise par une très faible teneur en fer extrait par le CBD (FeCBD). Il s'agit du fer non associé aux réseaux des silicates, soit sous forme « d'oxydes » (= fer libre des anciens auteurs), soit sous forme de complexes organo-

métalliques. Ainsi, dans cette matrice bleuâtre, plus de 80% du fer total se trouve associé aux silicates. Cependant, une importante partie du FeCBD, près de 35%, correspond à une fraction labile extraite par le réactif CB (FeCB) se caractérisant par une grande instabilité. Exposé à l'air, ce matériau évolue et devient nettement moins sensible au CB. Cette modification semble à la formation de goethite et éventuellement de lépidocrocite lors de la réoxydation de ce matériau.

➤ Au sein de cette matrice, on identifie des gaines rouille (GRB) localisées autour de conduits racinaires. La présence de goethite y est signalée. Le matériau de ces gaines rouille se caractérise par des teneurs en FeCBD élevées et correspond à des espèces mal cristallisées qui sont rapidement mises en solution. Elles renferment une fraction FeCB abondante par rapport aux autres traits pédologiques étudiés et qui représente près du ¼ du FeCBD. Cette fraction présente la particularité d'évoluer au cours du temps. Après réoxydation du matériau environ 20% du FeCB devient inaccessible au CB. Au microscope, le fer de ces gaines rouille (AR-GRB) se présente sous la forme d'un gel « moutonneux », à l'aspect sphérolé fin. La couleur est rougeâtre et l'imprégnation des tissus végétaux associés et de la matrice adjacente est forte.

➤ Un autre trait est identifié à l'échelle microscopique. Il s'agit d'imprégnations fines (AR-HRB) qui bordent les pores tubulaires. Ces dernières ne sont pas liées aux gaines rouille précédentes. Les pores concernés sont souvent de plus petite taille.

## 1.2: L'arène à matrice blanchâtre

➤ Les gaines rouille identifiées dans cette partie de l'arène à matrice blanchâtre (GRG), ont un comportement chimique proche de celui des gaines rouille GRB. Simplement les teneurs extraites par le CBD sont légèrement supérieures. Les « oxydes » identifiés sont la goethite mais aussi la lépidocrocite à l'état de traces. La fraction FeCB est aussi comparable à celle des gaines rouille GRB avec des teneurs supérieures à 10% du fer total et représente près du ¼ du FeCBD. Comme pour les gaines rouille GRB, la fraction extractible par le CB évolue au cours du temps en une autre forme devenant inaccessible au réactif. A l'échelle microscopique, ces gaines rouille (AR-GRG) s'expriment un peu différemment. Ces hypo-revêtements sont plus diffus que les gaines rouille de la matrice bleuâtre et aussi plus épais (2 à 5 mm). La couleur est plus jaune-orangé que rouge et l'imprégnation de la matrice est plus faible. Le fer se présente toutefois sous la forme d'amas de gel « moutonneux » à l'aspect sphérolé assez grossier.

### 1.3: Les poches ocres

➤ Ce trait pédologique est localisé au sommet de l'arène réductique et se distribue en poches. Il s'agit de fer diffus (PO). On identifie de la goethite et de la lépidocrocite à l'état de traces mais ces minéraux sont mal cristallisés. Les teneurs en FeCBD sont tout à fait comparables à ce que l'on obtient pour les gaines rouille de la matrice blanchâtre. Et les taux de mise en solution par le CBD très élevés confirment le caractère mal cristallisé des « oxydes » de fer présents. Par contre, la fraction FeCB est moins abondante que dans les gaines rouille. Elle reste inférieure à 10% et ne représente plus que 8% du FeCBD. De même, son taux de mise en solution est parmi les plus faibles. A l'échelle microscopique, ce fer diffus (PO-FD) apparaît constitué d'amas « amorphes » composés de sphérules et il imprègne fortement la matrice. Il se caractérise par une couleur brun-jaunâtre.

➤ Toujours à l'échelle microscopique, on observe au sein de ces poches ocres, des gaines rouille (PO-GR) dont les caractéristiques sont très proches de celles des gaines rouille localisées dans l'arène à matrice bleuâtre, à savoir une imprégnation très forte du matériau par le fer et de couleur rougeâtre qui se manifeste sous la forme d'un gel moutonneux à l'aspect sphérulé fin.

### 1.4: Conclusion

Au sein de cette arène sablo-argileuse réductique, les expressions du fer sont donc variables, mais on relève tout de même certains traits généraux sur la base des cinétiques d'extraction.

☞ Excepté pour la matrice bleuâtre, les teneurs en FeCBD sont relativement élevées, supérieures à 70% du fer total. Les « oxydes » de fer identifiés dans les traits pédologiques étudiés sont la goethite et la lépidocrocite présente à l'état de traces, sauf dans les gaines rouille GRB où cette dernière n'est pas observée. En règle générale, la fraction FeCBD se caractérise par des espèces mal cristallisées. Dans la matrice réduite bleuâtre, aucun « oxyde » de fer n'est identifié lorsque le matériau est conservé en conditions réductrices. En revanche, la lépidocrocite et la goethite apparaissent lorsque ce matériau est oxydé.

☞ Pour la fraction FeCB, les différents traits sont plus différenciés. Si l'on se réfère au FeCBD la part occupée par cette fraction dans la matrice réduite est importante. Compte tenu des caractéristiques et des conditions du milieu, nous supposons que cette fraction est constituée en



grande partie par des composés mixtes hydroxylés de FeII et FeIII facilement extractibles par le réactif (FeCB1). Pour les traits pédologiques oxydés GRG et GRB, les teneurs sont plus importantes. Comme le milieu est plus riche en matière organique, il est probable qu'une partie de ce fer extractible par le CB est sous forme de complexes organo-métalliques (FeCB2) mais aussi sous forme de « gels » de fer ferrique (FeCB3). Ces derniers semblent moins réactifs au CB que la fraction extractible dans l'arène réduite. Soulignons qu'au cours du temps et dans des conditions de stockage à l'air pendant plusieurs années, ces « gels » peuvent évoluer vers des phases mieux cristallisées devenant non accessibles au CB. Pour l'échantillon PO, le fer extractible par le CB doit se trouver essentiellement sous forme de gel ferrique (FeCB3) ce qui explique son faible taux de mise en solution. La part de FeCB2 est sûrement beaucoup moins importante que dans les gaines rouille.

Notons que dès que l'on se trouve en milieu oxydé, la part occupée par la fraction extractible par le CB est beaucoup plus faible qu'en milieu réduit, sauf si l'on est en présence de matière organique.

## **2: L'horizon structural rédoxique, IISg et l'horizon illuvial rédoxique, Btgd**

Ces deux horizons renferment respectivement les deux expressions du fer notées SO et BTO. Nous avons choisi ici de les regrouper car elles ont des comportements tout à fait analogues. Sur le terrain tout d'abord ces deux expressions du fer sont identiques. La part du FeCBD par rapport au fer total est importante, près de 70%. Les « oxydes » identifiés sont la goethite, la lépidocrocite et peut être la ferrihydrite. Les deux premiers oxy-hydroxydes paraissent mieux cristallisés que dans les échantillons provenant de l'arène. La fraction extractible par le CB est tout à fait identique dans les deux cas. Les teneurs extraites sont très faibles, 2% du fer total, et le fer de cette fraction se caractérise par le taux de mise en solution le plus faible. Dans ces échantillons, le compartiment FeCB est vraisemblablement constitué en grande partie de « gels » de fer ferrique (FeCB3) qui comme pour les gaines rouille GRG et GRB, peuvent évoluer après un stockage à l'air et devenir inextractibles par le CB. A l'échelle microscopique ces traits sont aussi comparables. Il s'agit des traits S-FD et BT-FD. Ils se caractérisent par une couleur brun-jaunâtre et imprègnent modérément la matrice.

### 3: L'horizon labouré rédoxique, Lg

Le trait pédologique retenu ici, noté LV présente des teneurs en FeCBD voisines de celles des autres échantillons mais cette fraction semble présenter un plus faible degré de cristallinité. Le seul « oxyde » identifié est la goethite mais mal cristallisée et probablement à l'état de traces. Par contre, la fraction FeCB est très importante et constitue près de 40% de la fraction FeCBD. Cette quantité élevée semble être due à la présence de matière organique dans le milieu. A l'échelle microscopique, les revêtements prélevés correspondent aux structures en éventail pour lesquelles nous avons avancé l'hypothèse d'une origine biologique à la précipitation du fer. Il est vraisemblable que le fer mis en solution par le CB corresponde pour une grande part au fer précipité sur ces structures, qui offrent une grande surface réactionnelle.

➤ D'autres traits ont été identifiés à l'échelle microscopique. Il s'agit notamment de fer diffus dans la masse ( L-FD) et de revêtements fins autour des pores tubulaires (L-QHR). Mais ils sont peu abondants à l'échelle de l'horizon.

### 4: L'horizon pétroferrique FEm

Le trait retenu dans cet horizon pétroferrique est noté FE. Il présente les teneurs les plus élevées en FeCBD, plus de 80% du fer total. Seule la goethite est identifiée dans le milieu mais elle est à l'état de traces et mal cristallisée. A l'échelle microscopique, plusieurs traits sont identifiés, des taches diffuses dans l'horizon, des revêtements noirs associés aux pores et aussi des structures en éventail. La fraction extractible par le CB est comparable à ce que l'on obtient pour l'échantillon PO. Mais la mise en solution est plus lente. Il s'agit d'une fraction du fer moins réactive au CB que dans les autres échantillons. De même, cette fraction n'évolue pas au cours du temps, après un stockage à l'air. Il semble donc que cette fraction FeCB soit constituée d'espèces à très faible degré de cristallinité mais qui restent stables une fois formées vis à vis du réactif (FeCB<sub>3</sub>).

### 5: Conclusion

Pour l'ensemble des échantillons, les teneurs en FeCBD varient de 55 à 80% du fer total, excepté pour l'échantillon AR où une part importante du fer se trouve dans les réseaux des silicates.

Les taux de mise en solution par le CBD sont élevés, notamment pour les échantillons GRB, GRG et PO, ce qui traduit le caractère mal cristallisé des « oxydes de fer ».

C'est pour la fraction extractible par le CB que la différenciation entre les échantillons est la plus nette. De plus, cette fraction labile semble jouer un rôle important comme précurseur dans la formation des « oxydes » de fer. Ceci suggère qu'il peut exister une relation entre ces caractéristiques et la dynamique saisonnière du fer.

## II. RELATION ENTRE LA DYNAMIQUE SAISONNIERE DU FER ET LES FORMES SOLIDES.

MAITRE (1991) et BOURRIE *et al.* (1994) ont distingué deux types de dynamiques saisonnières et qui sont décrites dans le chapitre I. Pour notre propos, rappelons simplement, que dans l'arène bleuâtre, la réduction se fait en été par confinement et que le fer reprécipite sur place, alors que, dans les horizons sus-jacents, la réduction se fait en hiver au moment où le système est ouvert et que le fer peut migrer avec la solution du sol.

MAITRE (1991) et BOURRIE et MAITRE (1994) montrent aussi que les activités du fer (II) et du fer (III) en solution sont contrôlées à l'équilibre, par la forme minérale ferroso-ferrique  $\text{Fe}_3(\text{OH})_8$ . Ce composé est métastable et non encore identifié dans les sols bien qu'il puisse jouer le rôle de précurseur d'un grand nombre « d'oxydes » de fer. Dans le système, les « oxydes »  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  amorphe, la goethite, la lépidocrocite peuvent se former également car les solutions sont sursaturées vis à vis de ces minéraux.

Sur les même horizons, on dispose aussi de la caractérisation physico-hydrique des matériaux effectuée par WIDIATMAKA (1994).

*En rapprochant ceci des résultats obtenus dans cette étude, on peut préciser la nature du compartiment solide le plus réactif vis à vis de la solution du sol, son lien avec les « oxydes » stables et proposer un schéma de la dynamique hydrique et géochimique de ces horizons.*

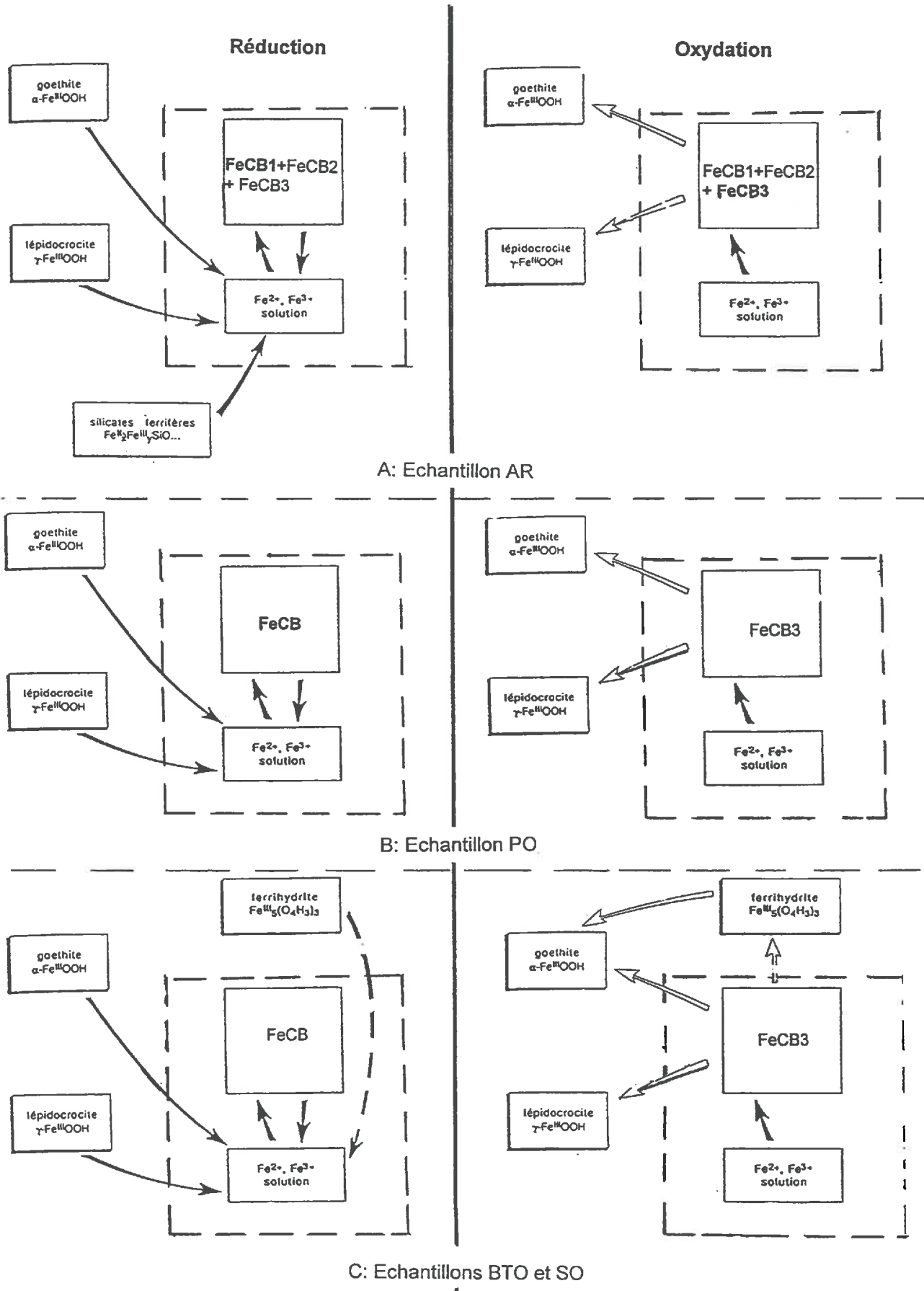


Figure VIII.1: Schémas de formation des « oxydes » de fer dans les différents sites du profil

1) a) Dans la matrice réduite de l'arène sablo-argileuse, on identifie un compartiment FeCB, quantitativement important, constitué probablement d'hydroxydes mixtes FeII et FeIII. Ils conduisent, après oxydation, à la formation « d'oxydes » de fer tels que la goethite et la lépidocrocite. Ceci est bien en accord avec les hypothèses formulées par MAITRE (1991) et BOURRIE *et al.* (1994).

Dans les gaines rouille localisées dans l'arène à matrice bleuâtre (GRB), sites oxydés dans un contexte réducteur, on retrouve la goethite. Le compartiment FeCB est aussi très important, et il est vraisemblablement composé de complexes organo-métalliques (FeCB2) et d'hydroxydes ferriques (FeCB3). Une fraction de ce compartiment est susceptible d'évoluer par vieillissement à l'air et de donner des composés mieux cristallisés.

A partir de la figure I.2, nous proposons des schémas adaptés à ce contexte (figure VIII.1-A). Lors d'un épisode de réduction, le fer est libéré en solution sous forme  $Fe^{2+}$ . Lorsque le milieu se réoxyde, le fer précipite et conduit à la formation d'un compartiment FeCB composé de FeCB1 et FeCB3 dans le cas de la matrice et composé, principalement, de FeCB2 dans le cas des gaines rouille. Ce compartiment évolue ensuite vers des formes cristallines.

⊖ La formation de ce compartiment FeCB (FeCB1 + FeCB3) dans la matrice réductrice semble être favorisée par le fait que les phases d'oxydation ont lieu dans un milieu qui reste saturé en eau. Au niveau des gaines rouille, la présence de matière organique favorise l'occurrence du sous-compartiment FeCB2 et, éventuellement, ralentit la cristallisation de la goethite et de la lépidocrocite.

➤ Dans cette arène réductrice à matrice bleuâtre, deux expressions du fer ont été identifiées: des imprégnations fines bordant les pores tubulaires et les gaines rouille autour des conduits racinaires. Ces traits sont oxydés et le reste de la matrice est bleuâtre donc marquée par la présence de fer (II). Les blocs pour la confection des lames minces ont été prélevés en novembre, donc en période de remontée de nappe. La macroporosité est alors saturée. Les résultats de MAITRE (1991) montrent qu'à partir de la fin du mois d'août, la nappe ayant baissé, aucune eau libre n'est extractible dans cette arène. WIDIATMAKA (1994) montre que le taux de saturation y reste élevé même pour des pF élevés. Donc au départ, lors de l'abaissement de la nappe, seuls les conduits racinaires se vident. Le reste de la matrice reste saturé. Ceci donne naissance par diffusion à grande

distance, donc d'une source importante de fer, aux gaines rouille. Puis les nombreux petits macropores ( $> 0,075$  mm) se vident à leur tour. Il en résulte des imprégnations, qui restent fines, parce que ces macropores sont très nombreux, que les distances de diffusion du fer sont petites et donc que les quantités de fer mobilisées sont faibles. En hiver, bien que les macropores soient à nouveau saturés, ces imprégnations ne disparaissent pas, stabilisées par l'oxygène dissous dans l'eau de la nappe. En effet, MAITRE (1991) souligne l'existence de conditions oxydantes en hiver résultant d'un renouvellement en oxygène par les eaux venant de l'amont.

b) Dans l'arène à matrice blanchâtre, les gaines rouille identifiées contiennent de la goethite et des traces de lépidocrocite. Le comportement du compartiment FeCB est comparable à celui des gaines rouille GRB. Cependant on se retrouve dans un contexte où le fer II est absent et ces gaines rouille présentent une morphologie différente. Nous considérons que le fer II est absent à partir de la couleur du matériau. Elles sont plus diffuses. L'absence d'imprégnations fines dans cette matrice est peut être liée à l'absence de fer (II) dans ce matériau blanchi. La formation des « oxydes » de fer suit le même schéma que ci-dessus (schéma A. figure VIII.1). Dans cet horizon blanchi, le fer (II) est éliminé du profil par transfert latéral.

2) Le deuxième cas correspond au site PO. Bien qu'il appartienne à l'arène, nous le distinguons du cas précédent par sa différence de comportement vis à vis du CB. La part du compartiment extractible par le CB relativement au FeCBD est beaucoup plus faible. Les espèces qui le constituent doivent être essentiellement des « gels » ferriques (FeCB3) moins facilement extractibles par le réactif. La fraction FeCBD est constituée principalement de formes mal cristallisées. Toutes ces formes semblent résulter d'une oxydation rapide du matériau, oxydation ayant lieu en période d'aération du milieu lors de l'abaissement du niveau de la nappe. En cela, le fonctionnement de cette partie de l'arène diffère de la partie sous-jacente, pour laquelle la phase d'oxydation a lieu en période de saturation. Ceci est présenté dans le schéma B de la figure VIII.1. Le passage du compartiment FeCB vers les « oxydes » se fait donc dans un contexte où la vitesse de diffusion de l'oxygène est plus rapide que dans l'arène sous-jacente. Le compartiment FeCB évolue donc plus rapidement.

3) Le troisième cas correspond aux échantillons SO et BTO. Ils montrent le même comportement vis à vis du CB. Le compartiment du fer ainsi défini est peu important relativement au FeCBD et moins réactif que dans les autres échantillons. Il doit être constitué principalement de gels

ferriques (FeCB3). Ces derniers peuvent évoluer au cours du temps et conduire à la formation de composés mieux cristallisés. D'ailleurs, les « oxydes » présents sont mieux cristallisés (goethite et lépidocrocite) que dans les autres échantillons. Les phénomènes d'oxydation ont lieu en période d'aération (en milieu non saturé). La formation des oxydes de fer est présentée sur le schéma C, figure VIII.1. Les conditions réductrices étant moins poussées que dans l'arène, la libération du fer (II) est plus limitée. Le compartiment « gel » défini par FeCB3 est moins important et le passage de ce compartiment vers les « oxydes » de fer se fait dans un contexte d'aération. Le compartiment FeCB3 est instable ce qui expliquerait les faibles teneurs en fer obtenues lors des extractions par le réactif CB dans ces échantillons. Ainsi, les conditions à l'état stationnaire sur une suite de périodes de réduction et d'oxydation sont plus favorables aux « oxydes » bien cristallisés qu'au compartiment métastable FeCB.

4) Le quatrième cas correspond à l'échantillon LV. Le compartiment FeCB joue ici un rôle important, d'une part, car les quantités de fer extrait sont élevées et, d'autre part, car les espèces qui le constituent sont très labiles. Il se distingue de l'arène par le fait que le compartiment FeCB est ici associé à la matière organique et à l'activité biologique (FeCB2 et FeCB3).

5) Le dernier cas correspond à l'échantillon FE. Son comportement est assez proche de celui de l'échantillon PO, dans le sens où il résulte d'une oxydation rapide du fer dans un milieu où les conditions deviennent brutalement oxydantes. La fraction FeCB tient une place mineure dans le compartiment FeCBD et il semble que cette fraction n'évolue pas au cours du temps. Ce compartiment, une fois formé se comporterait donc comme un compartiment « fossile », n'évoluant pas vers d'autres espèces mieux cristallisées.

### III. CONCLUSION

Par différentes approches nous avons caractériser les formes du fer présentes dans les différents échantillons. Par le réactif CB, nous avons accès à un compartiment FeCB, de constitution variable d'un site à l'autre, dépendant des conditions du milieu. Ce compartiment correspond à des formes du fer fortement réactives dans le milieu naturel. Elles jouent donc un rôle important à l'interface solide/solution et notamment en tant que précurseurs des « oxydes » de fer.

Les études sur la dynamique saisonnière du fer ont montré que dans tous les horizons du système, le fer était contrôlé à l'équilibre par la forme métastable ferroso-ferrique  $\text{Fe}_3(\text{OH})_8$ , précurseur de nombreux « oxydes » de fer. Dans tous les échantillons étudiés, nous retrouvons cette fraction réactive définie par le compartiment CB, mais sa constitution et son importance par rapport au FeCBD varient.

En fonction des conditions locales, nous proposons trois schémas de formation des « oxydes » de fer. La constitution et la taille du compartiment FeCB vont être contrôlées, d'une part par l'apport en fer (II) dans le système lors des périodes de réduction, et d'autre part par le passage vers les « oxydes » de fer cristallisés. La vitesse de cette transformation va dépendre notamment des conditions d'oxydation. Si la phase d'oxydation a lieu dans un milieu saturé ou non saturé, la diffusion de l'oxygène va être différente. Cela a des répercussions sur la « vidange » du compartiment FeCB qui se fera plus ou moins lentement.



# Conclusions générales

Notre objectif était de caractériser les formes du fer dans des sols hydromorphes. Cette étude a d'abord nécessité une mise au point méthodologique importante, précisément adaptée aux conditions particulières du milieu et aux formes minérales pouvant y être associées. Elle consiste en une approche, à la fois géochimique, minéralogique et micromorphologique des formes du fer. Grâce à l'utilisation des techniques de dissolution sélective, une compartimentation des formes du fer a pu être établie et mise en relation avec le fonctionnement actuel du système.

Cette étude a été menée sur des sols hydromorphes et dégradés, développés dans une couverture limoneuse surmontant une arène granitique. Le contexte pédologique est bien défini. L'hydromorphie est d'origine lithomorphe et le fer en solution présente une dynamique saisonnière variable entre les horizons superficiels et l'arène.

Plusieurs conclusions peuvent être retenues de cette étude qui seront regroupées en deux parties: l'apport méthodologique et les enseignements quant aux formes du fer dans les sols hydromorphes et leur genèse.

## **1) Apport méthodologique**

➤ Etudier les formes du fer dans des sols hydromorphes nécessite impérativement une phase de « microprélèvement » des différentes expressions du fer sur le terrain, afin de les sélectionner et de tenir compte ainsi de la variabilité spatiale existant à l'échelle de l'horizon.

➤ Pour les échantillons réduits, les phases de prélèvement, de préparation et d'extraction sélective par les réactifs chimiques doivent être réalisées dans une boîte à gants, sous atmosphère d'azote.

➤ La dissolution sélective par le citrate-bicarbonate (CB), calibré sur des échantillons synthétiques, puis utilisé sur des échantillons naturels, a fait l'objet d'une part importante de cette étude. Les résultats tendent à montrer que le CB met en solution des complexes mixtes hydroxylés de Fe(II) et Fe(III) (analogues aux « rouilles vertes »), (FeCB1), des complexes organo-métalliques (FeCB2) et des « gels » ferriques (FeCB3). Par ce réactif, nous avons donc accès à un compartiment FeCB fortement réactif dans le milieu naturel. Nous disposons ainsi d'un outil analytique particulièrement performant pour caractériser cette fraction du fer, non identifiable par d'autres réactifs ou techniques physiques.

➤ Il est montré par les échantillons de synthèse que le CB n'attaque pas les oxydes bien cristallisés. Et il est préférable d'utiliser ce réactif dans les sols hydromorphes, comparé à la plupart des autres réactifs proposés habituellement.

➤ Pour caractériser les formes du fer à partir des réactifs chimiques d'extraction quels qu'ils soient, il est indispensable de travailler en cinétique. Ainsi, on tient compte de la variabilité de la réactivité et des proportions des différents constituants du compartiment « Fer extractible » spécifique à chaque réactif. Il devient alors intéressant dans ces conditions, d'utiliser de manière combinée les réactifs CBD, CB et EDTA. Soulignons ici le danger de telles pratiques lorsque les réactifs sont utilisés de manière ponctuelle.

➤ Il est également indispensable de contrôler la nature minéralogique des résidus d'extraction au cours de la cinétique, au moyen de la diffraction des rayons X.

➤ La diffraction différentielle des rayons X entre les échantillons réduits conservés sous atmosphère d'azote et ces mêmes échantillons ayant subi l'oxydation, permet de mettre en évidence

de nouvelles phases minérales résultant de l'oxydation du matériau réduit.

➤ L'utilisation de la microscopie électronique en électrons rétrodiffusés apparaît très utile pour étudier sur lames minces, à de forts grossissements la morphologie de certains précipités de fer d'origine organique.

## **2) Les formes du fer dans les sols hydromorphes et leur genèse**

➤ Les expressions du fer identifiées sont:

- dans l'arène bleuâtre, les gaines rouille localisées autour des conduits racinaires (GRB) et les imprégnations fines;
- dans l'arène blanchâtre, les gaines rouilles localisées autour des conduits racinaires (GRG);
- des poches ocres localisées au sommet de l'arène (PO) et les gaines rouille localisées autour des conduits racinaires;
- des taches diffuses dans l'horizon structural rédoxique (SO);
- des taches diffuses dans l'horizon illuvial dégradé (BTO);
- des revêtements lie de vin dans l'horizon organo-minéral rédoxique (LV) correspondant aux structures en éventail, du fer diffus et de fins revêtements autour des pores mais peu abondants;
- le fer induré de l'horizon FEm (FE), les revêtements noirs et les structures en éventail.

➤ Des précipitations du fer d'origine biologique ont été identifiées dans l'horizon labouré rédoxique de surface (correspondant aux revêtements lie de vin LV) et dans l'horizon FEm. Leur morphologie est variable, simple ou composée. Elles présentent des structures en faisceaux ou en circonvolutions, constituées de pseudo-fibres agencées de différentes manières. Une étude détaillée montre que l'unité de base de ces pseudo-fibres est un grain de 0,1 µm de diamètre, correspondant à des hydroxydes de fer. Ces derniers précipiteraient donc sur une structure organique fibreuse. Le fer

quant à lui, peut freiner voire même arrêter cette croissance en « colmatant » les fibres organiques. Ces structures offrent une grande surface réactionnelle et contribuent vraisemblablement au compartiment FeCB.

➤ Le compartiment FeCB représente environ 35% du FeCBD dans l'arène réduite, 23% dans les gaines rouille (GRG et GRB), 9% dans les poches ocres (PO) et l'échantillon FE, 3% dans les taches diffuses du (BTO) et 40% dans l'échantillon LV.

➤ Un contrôle par la diffraction différentielle des rayons X a permis de montrer que l'oxydation de ce compartiment FeCB issu de l'arène AR, conduit à la formation de goethite et peut être de lépidocrocite. Ainsi, le compartiment FeCB constitue bien un précurseur des « oxydes » de fer bien cristallisés.

➤ L'étude des taux de dissolution par le CB conduit à penser que le compartiment FeCB est plutôt du type FeCB1 dans l'arène réductrice, ou FeCB2 et FeCB3 dans les gaines rouille ou l'échantillon LV, ou FeCB3 dans les poches ocres, les échantillons FE, BTO et SO, sans qu'on puisse plus précisément quantifier ces sous-compartiments, compte tenu des différentes remarques évoquées ci-dessus.

➤ Les études sur la dynamique saisonnière du fer ont montré que dans tous les horizons du système, le fer était contrôlé à l'équilibre par la forme métastable ferroso-ferrique  $Fe_3(OH)_8$ , précurseur de nombreux « oxydes » de fer. Ce contrôle géochimique peut être attribué au compartiment FeCB.

Ceci permet de proposer un schéma de formation des « oxydes » de fer dans les sols hydromorphes, combinant des réactions de dissolution réductrice, de précipitation oxydative et de recristallisation en phase solide, où le compartiment FeCB joue un rôle de plaque tournante. La constitution et la taille du compartiment FeCB vont être contrôlées d'une part, par l'apport en fer (II) dans le système lors des périodes de réduction, et d'autre part, par sa transformation en « oxydes » de

fer cristallisés. La vitesse de cette transformation va dépendre notamment des conditions d'oxydation. Si la phase d'oxydation a lieu dans un milieu non saturé, la diffusion de l'oxygène sera plus rapide et la destruction du compartiment FeCB également. Symétriquement, si la diffusion de l'oxydation a lieu dans un milieu saturé, la diffusion de l'oxygène sera plus lente et la destruction du compartiment aussi. Le premier cas correspond aux poches ocres (PO) ou aux taches des horizons BTgd et IISg (BTO et SO) et le second cas correspond à l'arène réductique bleuâtre.

➤ La présence de matière organique peut aussi influencer la taille du compartiment CB en favorisant la réduction et en inhibant la recristallisation du FeCB en « oxydes » bien cristallisés.

## Bibliographie

- AFES, 1992. Référentiel Pédologique. Principaux Sols d'Europe. Col. Techniques et Pratiques. INRA Editions. Paris. 222p.
- ALLMAN, R., 1968. The crystal structure of pyroaurite. *Acta Cryst.*, B24, 972-977.
- AROCENA J., DE GEYTER, G., LANDUYDT, C. et SCHWERTMANN, U., 1989. Dissolution of soil iron oxides with ammonium oxalate : comparison between bulk samples and thin sections. *PEDOLOGIE*, XXXIX-3, 275-297.
- AROCENA J., DE GEYTER, G., LANDUYDT, C. et STOOPS, G., 1990. A study on the distribution and extraction of iron (and manganese) in soil thin section. In L.A Douglas (Eds.) *Soil micro-morphology : a basic and applied science. Development in soil science* 19. 621-626.
- ATKINSON, R.J., POSNER, A.M. and QUIRK, J.P., 1968. Crystal nucleation in Fe(III) solutions and hydroxyde gels. *J. Inorg. Nucl. Chem*, 30, 2371-2381.
- AVERY, B.W., 1973. Soil classification in the soil survey of England and Wales. *J. Soil Sci.*, 24, 324-338.
- BAIZE, D. et JABIOL, B., 1995. Guide pour la description des sols. Coll. Techniques et pratiques. INRA ed. Versailles, 375p.
- BASCOMB, C.L., 1968. Distribution of pyrophosphate-extractable iron in organic carbon in soils of various groups. *J. Soil Sci.*, 19, 2, 251-268.
- BALLANTYNE, A.K., ANDERSON, D.W. et STONEHOUSE, H.B., 1980. Problems associated with extracting Fe and Al from Saskatchewan soils by pyrophosphate and low speed centrifugation. *Can. J. Soil Sci.*, 60, 141-143.
- BASCOMB, C.L. et THANIGASALAM, K., 1978. Comparison of aqueous acetylacetone and potassium pyrophosphate solutions for selective extraction of organic-bound Fe from soils. *J. Soil Sci.*, 29, 382-387.
- BENDER KOCH, C. et MØRUP, S., 1991. Identification of green rust in an ochre sludge. *Clay Minerals*, 26, 577-582.
- BERNAL, J.O., DASGUPTA, D.R. et MACKAY, A.L., 1959. The oxides and hydroxides of iron and their structural inter-relationships. *Clay Min. Bull.*, 4, 15-30.
- BERTHELIN, J., 1982. Processus microbiens intervenant dans les sols hydromorphes en régions tempérées. Incidence sur la pédogénèse. *PEDOLOGIE*, XXXII-3, 313-328.
- BERTHELIN, J. et CHEIKZADEH-MOSSADEGH, 1977. Biodégradation de complexes organo-ferriques dans un sol brun acide et dans un sol podzolique sur granite. *Soil organic matter studies. Vol.I. IAEA-SM-211/35*.
- BIERMANS, V. et BAERT, L., 1977. Selective extraction of the amorphous Al, Fe and Si oxides using an alkaline Tiron solution. *Clay Miner.*, 12, 127-134.
- BONIFAS, M., 1959. Contribution à l'étude géochimique de l'altération latéritique. *Mém. Serv. Carte Géol. Alsace Lorraine*, 17, 159p.

- BORGGGAARD, O.K., 1976. Selective extraction of amorphous iron oxides by EDTA from a mixture of amorphous iron oxide, goethite and hematite. *J. Soil Sci.*, 27, 478-486.
- BORGGGAARD, O.K., 1979. Selective extraction of amorphous iron oxides by EDTA from a danish sandy loam. *J. Soil Sci.*, 30, 727-734.
- BORGGGAARD, O.K., 1981. Selective extraction of amorphous iron oxides by EDTA from soils from Denmark and Tanzania. *J. Soil Sci.*, 32, 427-432.
- BORGGGAARD, O.K., 1982a. Selective extraction of amorphous iron oxides by EDTA from selected silicates and mixtures of amorphous and crystalline iron oxides. *Clay Miner.*, 17, 365-368.
- BORGGGAARD, O.K., 1982b. Influence of iron oxides on the surface area of soil. *J. Soil Sci.*, 33, 443-449.
- BORGGGAARD, O.K., 1984. Comparison of EDTA and oxalate as extractants for amorphous iron oxides in soil; *Acta Agric. Scand.*, 34, 244-248.
- BORGGGAARD, O.K., 1985. Evidence in favour for considering soil iron oxides as composed of only two fractions. In : 5th Meeting of European Clay Group, Pargue 1983, 477-483.
- BORGGGAARD, O.K., 1988. Phase identification by selective dissolution techniques. In *Iron in Soils and Clay Minerals*, J.W. Stucki, B.A. Goodman, and U. Schwertmann, eds, Reidel, Dordrecht, The Netherlands, 83-98.
- BORGGGAARD, O.K., 1990. Kinetics and mechanisms of soil iron oxide dissolution in EDTA, oxalate and dithionite. *Proceedings of the 9th International Clay Conference, Strasbourg, 1989*, V.C. Farmer and Tardy (Eds).Strasbourg, *Sci Géol., Mém.*, 85, 139-148.
- BORGGGAARD, O.K., 1991. Effects of phosphate on iron oxide dissolution in ethylenediamine-N,N,N',N'-tetraacetic acid and oxalate. *Clays and clay minerals*, 39, 3, 324-328.
- BORGGGAARD, O.K., 1992. Dissolution of poorly crystalline iron oxides in soils by EDTA and oxalate. *Z. Pflanzenernähr. Bodenk.*, 155, 431-436.
- BOULET, R., HUMBEL, F.X. et LUCAS, Y. 1982. Analyse structurale et cartographie en pédologie. II. Une méthode d'analyse prenant en compte l'organisation tridimensionnelle des couvertures pédologiques. *Cahiers de l'ORSTOM, série Pédologie*, XIX, 4, 323-339.
- BOURRIE, G. et MAITRE, V., 1994. Iron control from hydromorphic soils under temperate climate by equilibrium with a mixed Fe(II)-Fe(III) mineral, ferrosferric hydroxide. *15th World Congress of soil Sciences, Acapulco 1994*, vol. Iib, 143-144.
- BOURRIE, G., MAITRE, V. et CURMI, P., 1994. Mise en évidence de deux dynamiques saisonnières du fer dans les sols hydromorphes en climat tempéré. *C.R. Acad. Sci. Paris*, 318-II, 87-92.
- BRAGG, W.L., 1937. *Atomic structure of Minerals*. Ithaca, 1937, 292p.
- BREWER, R., 1976. *Fabric and Mineral Analysis of Soils*. Kreiger, New York, 482p.
- BRINDLEY, G.W. & BISH, D.L. 1976. Green rust : a pyroaurite type structure. *Nature*, 263, 353.
- BRINDLEY, G.W. and BROWN, G. (Editeurs), 1980. *Crystal structures of clay minerals and their X-Ray identification*. Mineralogical Society, Monograp. 5, Londres, 495p.

- BRUCKERT, S. et SOUCHIER, B., 1975. Mise au point d'un test de différenciation des horizons cambiques et spodiques. C.R. Acad. Sci., Paris, 280D, 1361-1364.
- BRUNAUER, S., EMMET, P.H. et TELLER, E., 1938. Adsorption of gases in multimolecular layers. J. Amer. Chem. Soc., 60, 309-319.
- BRUNEAU, P., 1992. Modélisation hydrologique distribuée. Influence de la topographie et des sols et application au transfert de nitrates. Th. Doc., Univ. P. et M. CURIE, 207p.
- BRUNN HANSEN, H. C., RABEN-LANGE, B., RAULUND-RASMUSSEN, K. and BORGGAARD, O. K., 1994. Monosilicate adsorption by ferrihydrite and goethite at pH 3-6. Soil Sci., 158, 1, 40-46.
- BULLOCK, P., FEDOROFF, N., JONGERIUS, A., STOOPS, G. and TURSINA, T., 1985. Handbook for soil thin section description. Wayne Research Pub. 152 p.
- BUSON, C., 1982. Etude pédologique du bassin versant de la Noë-Sèche: contribution à l'étude de la pollution diffuse. Résumé des principaux résultats. G.E.S., 133.
- CANADA SOIL SURVEY COMMITTEE, 1978. Subcommittee on soil classification. The canadian system of soil classification. Dep. of Agriculture Publication 1646. Supply and Services, Canada, Ottawa.
- CHANG, H. C. and MATIJEVIC, E., 1983. Interactions of metal hydrous oxides with chelating agents. IV. Dissolution of hematite. J. Colloid Interface Sci., 92, 479-488.
- CHARLET, L. et MANCEAU, A., 1993. Structure, formation, and reactivity of hydrous oxide particules : insights from X-ray absorption spectroscopy. In : Environmental particules. Vol. 2. Buffle et van Leeuwen eds., Lewis Publishers, London, 118-164.
- CHARLOT, G., 1966. Les méthodes de la chimie analytique - Analyse quantitative minérale. Chapitre 34: Oxygène et ses composés. Masson et Cie Editeurs Paris. 5<sup>e</sup> édition, 1023p.
- CHILDS, C.W. and WILSON, A.D., 1983. Iron oxide minerals in soils of the Ha'apai group, Kingdom of Tonga. Aust. J; Soil Res., 21, 489-503. In SCHWERTMANN et TAYLOR, 1989.
- CHUKHROV, F.V., ZVYAGIN, B.B., ERMILOVA, L.P. et GORSHKOV, A.I., 1973. New data on iron oxides in the weathering zone. In J.M. Servatoso ed., Proc. Int. Clay Conf., Madrid, 1972. Division Ciencias C.S.I.C., Madrid, 333-341.
- CLERC, P., 1981. Etude de la pollution diffuse dans les Côtes du Nord: les activités agricoles sur le bassin de la Noë-Sèche (affluent de Gouët). DAA Protection et Aménagement des milieux naturels. Laboratoire Botanique et Pathologie Végétale. ENSA Rennes.
- COLMER, A.R., TEMPLE, K.L. and HINKLE, M.E., 1950. An iron-oxidizing bacterium from the acid drainage of some bituminous coal mines. J. Bact., 59, 317-328.
- COMBES, J.M., MANCEAU, A., CALAS, G. and BOTTERO, J.Y., 1989. Formation of ferric oxides from aqueous solutions: A polyhedral approach by X-ray absorption spectroscopy: I. Hydrolysis and formation of ferric gels. Geochim. Cosmochim. Acta, 53, 583-594.
- COMBES, J.M., MANCEAU, A. and CALAS, G., 1990. Formation of ferric oxides from aqueous solutions: A polyhedral approach by X-ray absorption spectroscopy: II. Hematite formation from ferric gels. Geochim. Cosmochim. Acta, 54, 1083-1091.



- CORNELL, R.M., POSNER, A.M. et QUIRK, J.P., 1976. Kinetics and mechanisms of the acid dissolution of goethite ( $\alpha$ -FeOOH). *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 38, 563-567.
- CORNELL, R.M. et SCHINDLER, P.W., 1987. Photochemical dissolution of goethite in acid/oxalate solution. *Clays and Clay Miner.*, 5, 347-352.
- CPCS, 1967. Classification des sols. Commission de Pédologie et de Cartographie des Sols. Doc. Multigr. INRA, 87p.
- CUTTLER, A.H., MAN, V., CRANSHAW, T.E. et LONGWORTH, G. 1990. A Mössbauer study of green rust precipitates : I. Preparation from sulphate solutions. *Clay Minerals*, 25, 289-301.
- CURMI, P., WIDIATMAKA, PELLERIN, J. and RUELLAN, A., 1994. Saprolite influence on formation of well-drained and hydromorphic horizons in an acid soil system as determined by structural analysis. In: A.J. Ringrose-Voase and G.S. Humphrey (Eds). *Proceeding of 9th International Working Meeting on Soil Micromorphology. Developments in Soil Science*, 22. Elsevier, Amsterdam. pp.133-140.
- DEB, B.C. ,1950. The estimation of free iron oxides in soils and clays and their removal. *J. Soil Sci.*, 1, 212-220.
- DE ENDREDY, A.S., 1963. Estimation of free iron oxides in soils and clays by a photolytic method. *Clay Miner. Bull.*, 9, 209-217.
- DELAYE, R., 1984. Notes techniques sur la préparation des lames minces dans les matériaux meubles. *Bull. Inst. Géol. Bassin d'Aquitaine, Bordeaux*, 35, 153-158.
- DOMMERGUES, Y. et MANGENOT, F., 1970. *Ecologie microbienne du sol*. Masson, Paris, 796p.
- EGGLETON, R.A. et FITZPATRICK, R.W.,1988. New data and a revised structural model for ferrihydrite. *Clays & Clay Minerals*, 36, 111-124.
- ESCHENBRENNER, V., 1987. Les glébules des sols de côte d'ivoire. Nature et origine en milieu ferrallitique, modalités de leur concentration, rôle des termites. Th. Doc. Univ. Bourgoigne, 498p.
- FASISKA, E.J., 1967, Structural aspects of the oxides and oxyhydrates of iron. *Corros. Sci.*, 7, 833-839.
- FEITKNECHT, W., 1959. Über die Oxydation von festen Hydroxyverbindungen des Eisens in wässrigen Lösungen. *Z. Elektrochem*, 63, 34-43.
- FEITKNECHT, W. et KELLER, G., 1950. Über die dunkelgrünen Hydroxyverbindungen des Eisens. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 262, 61-68.
- FISCHER, W.R., 1988. Microbiological reactions of iron in soils. In *Iron in Soils and Clay Minerals*, J.W. Stucki, B.A. Goodman, and U. Schwertmann, eds, Reidel, Dordrecht, The Netherlands, 715-748.
- FISCHER, W.R., 1973. Die Wirkung von zweiwertigem Eisen auf Lösung und Umwandlung von Eisen(III)-hydroxiden. In *Pseudogley and Gley. Int. Soc. Soil Sci. Comm. V and VI Trans.*, Stuttgart, 1971 (Verlag Chemie : Weinheim), 37-44.
- FISCHER, W.R. et OTTOW, J.C.G., 1972. Abbau von Eisen(III) citrat in durchlüfterer wässriger Lösung durch Bodenbakterien. *Z. Pflanzenernaehr. Bodenkd.*, 131, 243-253.
- FISCHER, W.R. et SCHWERTMANN, U., 1975. The formation of hematite from amorphous iron (III)-hydroxide. *Clays & Clay Miner.*, 23, 33-37.

- FITZPATRICK, R.W. et SCHWERTMANN, U., 1982. Al-substituted goethite-an indicator of pedogenic and other weathering environments in South Africa. *Geoderma*, 27, 335-347.
- FORDHAM, A.W., 1970. Sorption and precipitation of iron on kaolinite. III. The solubility of Iron(III) hydroxides precipitated in the presence of kaolinite. *Aust. J. Soil Res.*, 8, 107-122.
- FURIAN, S., 1994. Morphogénèse/Pédogénèse en milieu tropical humide de la Serra Do Mar, Brésil: Contribution de l'altération et de la pédogénèse à une dynamique actuelle de glissement. Th. Doc. Univ. Caen, 178p.
- GASTUCHE, M.C., BRUGGENWERT, T. et MORTLAND, M.M., 1964. Crystallization of mixed iron and aluminium gels. *Soil Sci.*, 98, 281-289.
- GENON, J.G., DE HEPCEE, N., DUFEY, J.E. et HENNEBERT, P.A., 1994. Redox conditions and iron chemistry in highland swamps of Burundi. *Plant and Soil*, 166, 165-171.
- GIOVANNI, G. et SEQUI, P., 1976. Iron and aluminium as cementing substances of soil aggregates. I. Acetyl acetone in benzene as an extractant of fractions of soil iron and aluminium. *J. Soil Sci.*, 27, 140-147.
- GUNNERIUSSON, L., 1994. Composition and stability of Cd(II)-chloro and -hydroxo complexes at the goethite ( $\alpha$ -FeOOH)/water interface. *J. Colloid Interface Sci.*, 163, 484-492.
- HAMBLIN, A.P. et POSNER, A.M., 1979. The use of acetyl acetone as a selective extractant of organically bonded metals in soils. *J. Soil Sci.*, 30, 175-181.
- HANSEN, C.B.H., 1989. Composition, stabilization and light absorption of Fe(II) Fe(III) hydroxy-carbonate (Green rust), *Clays Mineral*, 24, 663-669.
- HANSEN, C.B.H., 1990. Syntese og Karakterisering af jern-, mangan- og chromholdige dobbeltmetalhydroxider hørende til pyroauritgruppen. PhD thesis, Kemisk Institut, Den. Kgl. Veterinaer & Landbohøjskole, København, Denmark, 118p.
- HANSEN, C.B.H., BOORGGARD, O.K. et SØRENSEN, J., 1994. Evaluation of the free energy of formation of Fe(II)-Fe(III) hydroxide-sulphate (green rust) and its reduction of nitrite. *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 58, 2599-2608.
- HERBILLON, A.J. 1988. Introduction to the surface charge properties of iron oxides and oxidic soils. In : *Iron in soils and clay minerals*. Stucki et al. eds., NATO ASI series, C217, 251-268.
- HERBILLON, A.J., 1994. Oxydes de fer, gibbsite, oxydes de manganèse et minéraux allophaniques. In *Pédologie: 2. Constituants et propriétés du sol*. 2nd édition, Masson, Paris, 17-45
- HERMANN, J.M., MOZZANEGA, M.N. et PICHAT, P., 1983. Oxidation of oxalic acid in aqueous suspensions of semi-conductors illuminated with UV or visible light. *J. Photochem.*, 22, 333-343.
- HOLMGREN, G.G.S., 1967. A rapid citrate-dithionite extractable iron procedure. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 31, 210-211.
- HOUOT, S., 1985. Mise en évidence des principaux mécanismes de formation du colmatage par le fer des réseaux de drainage agricole en France. *Etudes du CEMAGREF*, No.9, Hors Série, Anthony, 173p.

- HOUOT, S. et BERTHELIN, J., 1992. Submicroscopic studies of iron deposits occurring in field drains: formation and evolution. *Geoderma*, 52, 209-222.
- HOWELER, R.H. et BOULDIN, D.R., 1971. The diffusion and consumption of oxygen in submerged soils. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 35, 2, 202-208.
- IVARSON, K. C. and SOJAK, M., 1978. Microorganisms and ochre deposits in field drains of Ontario. *Can. J. Soil Sci.*, 58, 1-17.
- JAMAGNE, M. 1970. Sur la mise en évidence d'une séquence d'évolution pédogénétique dans les formations limoneuses sous climat tempéré humide. *Compte Rendus de l'Académie des Sciences*, Paris, 270, serie II, 1773-1775.
- JEANROY, E., 1983. Diagnostic des formes du fer dans les pédogénèses tempérées. Evaluation par les réactifs chimiques d'extraction et apports de la spectrométrie Mössbauer. Th. Doc. Univ. Nancy, 188p.
- JEANROY, E. et GUILLET, B., 1981. The occurrence of suspended ferruginous particules in pyrophosphate extracts of some soil horizon. *Geoderma*, 26, 95-105.
- JEANROY, E. and GUILLET, B., 1983. The occurrence of suspended ferruginous particles in pyrophosphate extracts of some soil horizons. *Geoderma*, 26, 95-105.
- JEANROY, E., RAJOT, J.L., PILLON, P. et HERBILLON, A.J., 1991. Differential dissolution of hematite and goethite in dithionite and its application on soil yellowing, *Geoderma*, 50, 79-94.
- JONASSON, R.G., MARTIN, R. R., GIULIACCI, M. E. and TAZAKI, K., 1988. Surface reactions of goethite with phosphate. *Chem. Soc., Faraday Trans. I*, 84, 7, 2311-2315.
- KÄMPF, N. and SCHWERTMANN, U., 1982. Quantitative determination of goethite and hematite in kaolinitic soils by X-Ray diffraction. *Clay Miner.*, 17, 359-363.
- KAWAGUCHI, K. and KYUMA, K., 1969. Lowland rice soils in Thailand. Center for Southeast Asian studies, Kyoto University, Japan.
- KNIGHT, R.J. and SYLVA, R.N., 1974. Precipitation in hydrolysed iron(III) solutions. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 36, 591-597.
- KRAUSE, A., IGNASIAK, J. et KOSTRZEWA, E., 1970. Über die Bildung von röntgenamorphem Eisen(III)-hydroxide durch Luftoxydation von Eisen(II)-hydroxide und Eisen(II)-carbonat. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 378, 210-212.
- LANDESMAN, J., DUNCAN, D.W. and WALDEN, C.C., 1966. Iron oxidation by washed cell suspensions of the chemoautotroph, *Thiobacillus ferrooxidans*. *Cand. J. Microbiol.*, 12, 25-33.
- LASSAUSSE, C., 1991. Organisation et comportement physico-chimique comparés de deux sols à structure micro-agrégée de l'Aubrac (Massif Central, France): Sols andiques et sols bruns acides. Th. Doc. Univ. Paris VI, 191p.
- LIM-NUNEZ, R. et GILKES, R.J., 1987. Acid dissolution of synthetic metal-containing goethites and hematites : in *Proc. of Intern. Clay Conference, Denver, 1985*. Schultz L.G., van Olphen H. et Mumpton F.A. (eds.). *Clay Miner. Soc., Indiana*, 197-204.
- LOVELAND, P.J., 1988. The assay for iron in soils and clay minerals. In : *Iron in soils and clay minerals*. Stucki et al. eds., NATO ASI series, C217, 99-140.

- LOVELAND, P.J. et DIGBY, P., 1984. The extraction of Fe and Al by 0.1 M pyrophosphate solutions : a comparison of some techniques. *J. Soil Sci.*, 35, 243-250.
- McBRIDE, M.B., GOODMAN, J.D., RUSSELL, A.R., FRAZER, V.C., FARMER, V.C. et DICKSON, D.P.E., 1983. Characterization of iron in alkaline EDTA and  $\text{NH}_4\text{OH}$  extracts of podzols. *J. Soil. Sci.*, 34, 825-840.
- McHARDY, W.J., THOMPSON, A.P. et GOODMAN, B.A., 1974. Formation of iron oxides by decomposition of iron-phenolic chelates. *J. Soil Sci.*, 25, 471-482.
- McKEAGUE, J.A., 1967. An evaluation of 0,1 M pyrophosphate and pyrophosphate-dithionite in comparison with oxalate as extractants of the accumulation products in podzols and some other soils. *Can. J. Soil Sci.*, 47, 95-99.
- McKEAGUE, J.A., BRYDON, J.E. and MILES, N.M., 1971. Differentiation of forms of extractable iron and aluminium in soils. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 35, 33-38.
- McKEAGUE, J.A. et DAY, J.H., 1966. Dithionite- and oxalate- extractable Fe and Al as aids in differentiating various classes of soils. *Can. J. Soil Sci.*, 46, 13-22.
- McKEAGUE, J.A. et SCHUPPLI, P.A., 1982. Changes in concentrations of Fe and Al on pyrophosphate extracts of soil and composition of sediment resulting from ultracentrifugation in relation to spodic horizon criteria. *Soil Sci.*, 134, 265-270.
- McKEAGUE, J.A. et SCHUPPLI, P.A., 1985. An assessment of EDTA as an extractant of organic-complexed and amorphous forms of Fe and Al in soils. *Geoderma*, 35, 109-118.
- MAITRE, V., 1991. Géochimie des eaux libres extraites de sols hydromorphes sur granite dans le massif armoricain - Mobilité du fer et dynamique. Th. Doc. Univ. Paris VI. 182p.
- MANCEAU, A and DRITS, V. A., 1993. Local structure of ferrihydrite and ferrioxite by EXAFS spectroscopy. *Clay Minerals*, 28, 165-184.
- MEHRA, O.P. et JACKSON, M.L., 1960. Iron oxides removal from soils and clays by dithionite-citrate system buffered with sodium bicarbonate. *Clays and Clay Miner.*, 7, 317-327.
- MEROT, Ph. et BRUNEAU, P. 1993. Sensitivity of bocage landscapes to surfaces run-off : application of the Kirkby index. *Hydrological Processes*, 7, 167 - 176.
- MEROT, Ph. et EZZAHAR, B. 1991. Apport des modèles numériques de terrain à la cartographie des sols hydromorphes. In : *Gestion de l'espace rural et systèmes d'information géographique* (eds. Buche et al.), 121-131, INRA éditions, Paris.
- MEUNIER, A. et VELDE, B., 1982. X-Ray diffraction of oriented clays in small quantities (0,1mg). *Clay Miner.*, 17, 259-262.
- MILLER, W.P., ZELAZNY, L.W. et MARTENS, D.C., 1986. Dissolution of synthetic crystalline and non crystalline iron oxides by organic acids. *Geoderma*, 37, 1-13.
- MISAWA, T., HASHIMOTO, K. et SHIMODAIRA, S., 1973. Formation of Fe(II), Fe(III) intermediate green complex on oxidation of ferrous iron in natural and slightly alkaline sulphate solutions. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 35, 4167-4174.

- MULDER, E.G., 1972. Le cycle biologique tellurique et aquatique du fer et du manganèse. *Rev. Ecol. Biol. Sol*, T. IX, 3, 321-348.
- MUNCH, J.C. et OTTOW, J.C.G., 1980. Preferential reduction of amorphous to crystalline iron oxides by bacterial activity. *Soil Science*, 129, 15-21.
- MURAD, E., 1988. Properties and behavior of iron oxides as determined by Mössbauer spectroscopy. In : *Iron in soils and clay minerals*. Stucki et al. eds., NATO ASI series, C217, 309-350.
- MURAD, E. and TAYLOR, R.M., 1984. The Mössbauer spectra of hydroxycarbonate green rusts. *Clay Miner.*, 19, 77-83.
- MURPHY, P.J., POSNER, A.M. et QUIRK, J.P., 1975. Chemistry of iron in soils. Ferric hydrolysis products. *Aust. J. Soil Res.*, 13, 189-201.
- NANZYO, M., 1985. Infrared spectra of phosphate sorbed on iron hydroxide gel and the sorption products. *Soil Sci. Plant Nutr.*, 32, 1, 51-58.
- OADES, J.M. et TOWNSEND, W.N., 1963, The detection of ferromagnetic minerals in soils and clays. *J. Soil Sci.*, 14, 179-187.
- PAGLIAÏ, M. et SEQUI, P., 1982. A comparison between two treatments for the removal of iron oxides from the thin sections of a soil. *Can. J. Soil. Sci.*, 62, 533-535.
- PEDRO, G., JAMAGNE, M. & BEGON, J.C. 1978. Two routes in genesis of strongly differentiated acid soils under humid, cool-temperate conditions. *Geoderma*, 20, 173-189.
- PEUCAT, J.J., CHARLOT, R., MIFDAL, A., CHANTRAINE, J. et AUTRAN, A., 1979. Définition géochronologique de la phase bretonne en Bretagne centrale. Etude Rb : Sr de granite du domaine centre-armoricain. *Bull. BRGM*, 2, 1, 4.
- PARKER, C.A. 1953. A new sensitive chemical actinometer. I. Some trials with potassium ferrioxalate. *Proc. Royal Soc., London*, 220, 104-116.
- PARKER, C.A., 1954. Induced autoxidation of oxalate in relation to the photolysis of potassium ferrioxalate. *Trans. Faraday Soc.*, 50, 1213-1221.
- PAULI, F.W., 1968. Some recent developments in biogeochemical research. *Geol. Assoc. Canada Proc.*, 19, 45-49.
- PONNAMPERUMA, F.N., 1972. The chemistry of submerged soils, *Advances in Agronomy*, 24, 29-96.
- RAJOT, J.L., 1992. Dissolution des oxydes de fer (hématite et goéthite) d'un sol ferrallitique des Llanos de colombie par des bactéries ferri-réductrices. Implication sur le jaunissement des matériaux pédologiques rouges. Th. Doc. Univ. de Nancy I. 194p.
- RUSSEL J.D., 1979. Infrared spectroscopy of ferrihydrite : evidence for the presence of structural hydroxy groups. *Clay Miner.*, 14, 109-114.
- SADIQ, M. et LINDSAY, W.L., 1979. Selection of standard free energies of formation for use in soil chemistry. Colorado State University, Technical Bulletin n° 134.
- SADIQ, M. and LINDSAY, W.L., 1989. Electron titration as a technique to study iron manganese redox transformations in soils. *Soil Science*, 147, 5, 348-356.

- SCHIEFFER, F., WELTE, E. et LUDWIG, F., 1957. Zur Frage der Eisenoxihydrate im Boden. *Chem. Erde*, 19, 51-64.
- SHELLMANN, W., 1959. Experimentelle Untersuchungen über die sedimentäre Bildung von Goethit und Hämatit. *Chem. Erde*, 20, 104-135.
- SCHULZE, D.G., 1981. Identification of soil iron oxide minerals by differential X Ray diffraction. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 45, 437-440.
- SCHULZE, D.G., 1984. The influence of aluminium on iron oxides. VIII. Unit-cell dimensions of Al-substituted goethites and estimation of Al from them. *Clays and Clay Miner.*, 32, 1, 36-44.
- SCHULZE, D.G., 1988. Separation and concentration of iron-containing phases. In : *Iron in soils and clay minerals*. Stucki et al. eds., NATO ASI series, C217, 63-82.
- SCHULZE, D.G. et SCHWERTMANN, U., 1984. The influence of aluminium on iron oxides : X. Properties of Al-substituted goethites. *Clay Miner.*, 19, 521-539.
- SCHUPPLI, P.A., ROSS, G.J. et McKEAGUE, J.A., 1983. The effective removal of suspended materials from pyrophosphate extracts of soils from tropical and temperate regions. *Soil Sci. Soc. AM. J.*, 47, 1026-1032.
- SCHWAB, A.P. et LINDSAY, W.L., 1983. Effect of redox on the solubility and availability of iron. *Soil Society American Journal*, 47, 201-205.
- SCHWERTMANN, U., 1964. Differenzierung der Eisenoxide des Bodens durch extraction mit ammoniumoxalat lösung. *Zeitsch. Pflanzenern. Bodenkde*, 105, 194-202.
- SCHWERTMANN, U., 1959a. Über die Synthese definierter Eisenoxide unter verschiedenen Bedingungen. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 298, 337-348.
- SCHWERTMANN, U., 1959b. Die fraktionierte Extraktion der freien Eisenoxyde in Boden, ihre mineralogischen Formen und ihre Entstehungsweisen. *Z. Pflanzenernähr. Düng. Bodenk.*, 84, 194-204.
- SCHWERTMANN, U., 1964. Differenzierung der Eisenoxide des Bodens durch Extraktion mit Ammoniumoxalat-Lösung. *Z. Pflanzenernähr. Düng. Bodenk.*, 105, 194-202.
- SCHWERTMANN, U., 1966. Inhibitory effect of soil organic matter on the crystallization of amorphous ferric hydroxide. *Nature (London)*, 212, 645-646.
- SCHWERTMANN U., 1971. Transformation of hematite to goethite in soils. *Nature (London)*, 232, 624-625.
- SCHWERTMANN, U., 1973. Electron micrographs of soil lepidocrocites. *Clay Minerals*, 10, 59-60.
- SCHWERTMANN, U., 1984. The influence of aluminium on iron oxides : IX. Dissolution of Al-goethites in 6M HCl. *Clay Miner.*, 19, 9-19.
- SCHWERTMANN, U., 1988. Occurrence and formation of iron oxides in various pedoenvironments. In : *Iron in soils and clay minerals*. Stucki et al. eds., NATO ASI series, C217, 267-308.
- SCHWERTMANN, U. and CORNELL, R.M., 1991. *Iron oxides in the laboratory. preparation and characterization*. VCH, Verlag eds.

- SCHWERTMANN, U. et FECHTER, H., 1994. The formation of green rust and its transformation to lepidocrocite. *Clay Minerals*, 29, 87-92.
- SCHWERTMANN, U. et FISCHER, W.R., 1966. Zur Bildung von  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> aus amorphem Eisen(III)-hydroxid. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 346, 137-142.
- SCHWERTMANN, U. et FISCHER, W.R., 1973. Natural "amorphous" ferric hydroxide. *Geoderma*, 10, 237-247.
- SCHWERTMANN, U. et FITZPATRICK, R.W., 1977. Occurrence of lepidocrocite and its association with goethite in Natal soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 41, 1013-1018.
- SCHWERTMANN, U. et HEINEMANN, B., 1959. Über das Vorkommen und die Entstehung von Maghemit in nordwestdeutschen Böden. *Neues Jahrb. Miner. Monatsh.*, 174-181.
- SCHWERTMANN, U. and TAYLOR, R.M., 1972. The in vitro transformation of soil lepidocrocite to goethite. *Trans. Int. Soc. Sci., Com. V and VI, Stuttgart - Hohenheim*, 45-54.
- SCHWERTMANN, U. and THALMANN, H., 1976. The influence of Fe(II), Si and pH on the formation of lepidocrocite and ferrihydrite during oxidation of aqueous FeCl<sub>2</sub> solutions. *Clay Min.*, 11, 189-200.
- SCHWERTMANN, U. and TAYLOR, R.M., 1989. Iron oxides. In: *Minerals in soils environments*. second edition, Dixon J.B. et Weed S.B. eds., *Soil Sci. Soc. Amer.*, 379-438.
- SCHWERTMANN, U. and TAYLOR, R.M., 1979. Natural and synthetic poorly crystallized lepidocrocite. *Clay Miner.*, 14, 285-293.
- SCHWERTMANN, U., FITZPATRICK, R.W. et LE ROUX, J., 1977. Al substitution and differential disorder in soil hematites. *Clays & Clay Miner.*, 25, 377-403.
- SCHWERTMANN, U., SCHULZE, D.G. and MURAD, E., 1982. Identification of ferrihydrite in soils by dissolution kinetics, differential X-ray diffraction, and Mössbauer spectroscopy. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 46, 869-875.
- SCHWERTMANN, U. and MURAD, E., 1983. Effects of pH on the formation of goethite and hematite from ferrihydrite. *Clays and Clay Miner.*, 31, 4, 277-284.
- SCHWERTMANN, U. and TAYLOR, R.M., 1989. Iron oxides. In: J.B. Dixon et S.B. Weed (Eds.), "Minerals in soil environments". *Soil Sci. Soc. Am. Madison (USA)*.
- SEGALEN, P., 1964. Le fer dans les sols. Initiations - documentations techniques. ORSTOM, Paris, 150 p.
- SEGALEN, P., 1968. Note sur une méthode de détermination des produits minéraux amorphes dans certains sols à hydroxydes tropicaux. *Cah. ORSTOM, sér. Pédol.*, vol. VI, n°1, 106-126.
- SEGALEN, P., PARROT, J.F., ICHTERZ, M.N. et VERDONI, P., 1972. Effet de méthodes d'extraction cinétiques pour la détermination des produits ferrugineux sur quelques minéraux purs. *Cah. ORSTOM, Sér. Pédol.*, vol. X, n°3, 251-271.
- SIDHU, P.S., GILKES, R.J., CORNELL, R.M., POSNER, A.M. et QUIRK, J.P., 1982. Dissolution of iron oxides and oxyhydroxides in hydrochloric and perchloric acids. *Clays & Clay Miner.*, 29,4, 269-276.
- SILLEN, L.G. et MARTELL, A.E., 1964. Stability constants of metal-ion complexes. *Special Publication*, 17. The chemical Society, London.

- SILVERMAN, M.P. and LUNDGREN, D.G., 1959. Studies on the chemo-autotrophic iron bacterium *Ferrobacillus ferrooxidans*. I. An improved medium and a harvesting procedure for securing high cell yields. *J. Bact.*, 77, 642-647.
- SINGH, B. et GILKES, R.J., 1992. Properties and distribution of iron oxides and their association with minor elements in the soil of south-western Australia. *J. Soil Sci.*, 43, 77-98.
- SOIL CONSERVATOIRE SERVICE, 1972. Soil survey laboratory methods and procedures for collection soil samples; Soil Survey Investigations, Report n° 1, U.S. Dept. of Agriculture, Washington, D.C.
- SOIL SURVEY STAFF, 1975. Soil Taxonomy - A basic system of soil classification for making and interpreting soil surveys. Agricultural Handbook No. 436, USDA, SCS, US Gov. Print. OFF. Washington DC.
- SONDAG, F., 1981. Selective extraction procedures applied to geochemical prospecting in an area contaminated by old mine workings. *J. Geochem. Explor.*, 15, 645-652.
- SOULIER, A., 1991: Relations entre l'expression des traits morphologiques de l'hydromorphie et de la dégradation et les formes du fer (Bassin versant de la Noë-Sèche - Côtes d'Armor). Mem. DEA, Univ. Nancy I, P 50p.
- STAUFFER, T.E. and LOVELL, H.L., 1968. The oxygenation of Fe(II)-relationship to coal mine drainage treatment. Coal Res. Board, Comm. of Pennsylvania, Special Research Dept., SR-69.
- STOOPS, G. (Ed.), 1986. Multilingual translation of the terminology used in the Handbook for Soil Thin Section Description. *Pédologie*, 3, 337-349.
- STUMM, W. et LEE G.F., 1961. Oxygenation of ferrous iron. *Ind. Eng. Chem.*, 53, 143-146.
- STUMM, W. and SULZBERGER, B., 1992. The cycling of iron in natural environments: Considerations based on laboratory studies of heterogeneous redox processes. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 56, 3233-3257.
- TAMM, O., 1922. Um best ämning ow de oorganiska komponenterna i markens gelcomplex. *Medd. Statens Skogsförsökst.*, 19, 385-404.
- TANGUY, H., 1987. Analyse de l'évolution de l'activité agricole sur le bassin versant de la Noë-Sèche entre 1983 et 1987. Comparaison avec l'évolution de la qualité des eaux. Mémoire de fin de cycle de formation agronomique DDA Côtes du Nord.
- TAYLOR, H.F.W., 1973. Crystal structures of some double hydroxide minerals. *Mineral. Mag.*, 39, 377-389.
- TAYLOR, R.M., 1980. Formation and properties of Fe(II) Fe(III) hydroxy-carbonate and its possible significance in soil formation. *Clay Miner.*, 15, 369-382.
- TAYLOR, R.M., 1982. Stabilization of colour and structure in the pyroaurite-type compounds Fe(II)Fe(III)Al(III)- hydroxycarbonates. *Clay Miner.*, 17, 369-372.
- TAYLOR, R.M. and McKENSIE, R.M., 1980. The influence of Aluminium on iron oxides: VI. The information of Fe(II)-Al(III) hydroxy-chlorides, -sulfates and -carbonates as new members of the pyroaurite group and their significance in soils, *Clays and Clay Miner.*, 28, 3, 179-187.



- TAYLOR, R.M., MCKENSIE, R.M., FORDHAM, A.M. and GILLMAN, G.P., 1983. Oxides minerals. In: Soils-an australian viewpoint. Division of soils, CSIRO, pp 309-334 (CSIRO: Melbourne/Academic Press: London).
- TAYLOR, R.M. and MURAD, E., 1984. The Mössbauer spectra of hydroxycarbonate green rusts. *Clay Miner.*, 19, 77-83.
- TAYLOR, R.M. et SCHWERTMANN, U., 1974a. Maghemite in soils and its origin. I. Properties and observation in soil maghematites. *Clay Miner.*, 10, 289-298.
- TAYLOR, R.M. et SCHWERTMANN, U., 1974b. Maghemite in soils and its origin. II. Maghematite syntheses at ambient temperature and pH 7. *Clay Miner.*, 10, 299-310.
- THIBAUD, P. et WIDIATMAKA, 1990. Analyse structurale d'un versant granitique (Massif de Quintin, Bretagne): Approche macroscopique, microscopique et physico-hydrigue. Mem. DAA. SDS N°418. ENSA-INRA Rennes. 101pp.
- TORRENT, J., SCHWERTMANN, U. and BARRON, V., 1987. The reductive dissolution of synthetic goethite and hematite in dithionite. *Clay Minerals*, 22, 329-337.
- TORRENT, J., SCHWERTMANN, U. and BARRON, V., 1994. Phosphate sorption by natural hematites. *European Journal of Soil Science*, 45, 45-51.
- TORRENT, J., SCHWERTMANN, U. and SCHULZE D.G., 1980. Iron oxide mineralogy of some soils of two river terrace sequences in Spain. *Geoderma*, 23, 191-208.
- TOWE, K.M. et BRADLEY, W.F., 1967. Mineralogical constitution of colloïdal "hydrous ferric oxides". *J. Colloïd. Interf. Sci.*, 24, 384-392.
- TROLARD, F., 1995. les « oxydes » de fer des latérites et des sols hydromorphes. Géochimie, minéralogie et modélisation thermodynamique. Thèse d'Agrégation de l'Enseignement Supérieur, Louvain (en préparation).
- TROLARD, F., SOULIER, A. et CURMI, P., 1993: Les formes solides du fer en milieu hydromorphe acide: une approche compartimentale par dissolution sélective. *C.R. Acad. Sci. Paris*, t. 316, Série II, p. 1463-1468.
- TROLARD, F., BIDOIS J., BOURRIE, G., DURAND, P., GERMON, J.C., HENAULT, C. et SOULIER A., 1995a. Mise au point d'une typologie des milieux réducteurs naturels en relation avec le potentiel dénitrifiant des sols. Rapport final, Ministère de l'Environnement, Sub. 93/303.
- TROLARD, F., BOURRIE, G., JEANROY, E., HERBILLON, A.J. et MARTIN, H., 1995b. Trace metals in natural iron oxides from laterites: a study using selective kinetic extraction. *Geochim et Cosmochim Acta*, 59, 1285-1297.
- TROLARD, F., FRANCOIS, M. et MARTIN, H., 1989. Localisation des éléments-traces et contrôle cinétique de la dissolution sélective de phases minérales dans les latérites. *C.R. Acad. Sci.*, Paris, 308-II, 401-406.
- VAN BREEMEN, N., 1976. Genesis and solution chemistry of acid sulfate soils in Thailand. Agricultural Research Report 848. PUDOC, Wageningen.

- VAN BREEMEN, N., 1988. Long-term chemical, mineralogical, and morphological effects of iron-redox processes in periodically flooded soils. In J.W Stucki et al (eds). Iron in soils and clay minerals. D. Reibel Publishing Company, 811-823.
- VAN VLIET-LANOË, B., PELLERIN, J. et HELLUIN, M., 1995. Relations Morphology-Pedogenesis: Evidences of Last Glacial Effects in Fougères Forest (Ille et Vilaine, Brittany, France). Zeitschrift für Geomorphologie, (sous-presse).
- WAITE, T.D. et MOREL, F.M.M., 1984. Photoreductive dissolution of colloidal iron oxide : Effect of citrate. J. Colloid Interface Sci., 102, 121-137.
- WAITE, T.D., TORIKOV, A. et SMITH, J.D., 1986. Photoassisted dissolution of colloidal iron oxides by thiol containing compounds. I. Dissolution of hematite ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ). J. Colloid Interface Sci., 112, 412-420.
- WELLS, M.A., GILKES, R.J., SINGH, B. and FITZPATRICK, R.W., 1992. Differential X-ray diffraction (DXRD) of poorly crystalline materials in synthetics, metal-substituted goethite and hematite. Z. Pflanzenernähr. Bodenk., 423-429.
- WIDIATMAKA, 1994. Analyse structurale et fonctionnement hydrique d'un système pédologique limoneux acide sur granite et sur schiste du Massif Armoricain, France. Th. Doc. Ecole Nationale Supérieure Agronomique de Rennes, 300p.
- WIELAND, EI, WEHRLY, B. and STUMM, W., 1988. The coordination of weathering. III. A generalization on the dissolution rates of minerals. Geochim. et Cosmochim. Acta, 52, 1969-1981.
- WRBSR 1994. World Reference Base for Soil Resources. Draft. ISSS, AISS, IBG, ISRIC and FAO ed, Wageningen, Roma, 161p.
- ZHAO, J., HUGGINS, F.E., FENG, Z. and HUFFMAN, G.P., 1994. Ferrihydrite: surface structure and its effects on phase transformation. Clays and Clay Miner., 42, 6, 737-746.

## Annexe III.1

### Conditions d'utilisation de la boîte à gants

La boîte à gants est continuellement maintenue sous atmosphère d'azote pendant la durée des manipulations. L'installation est présentée sur la photo A. On y distingue:

- un piège à oxygène dont le rôle est d'éliminer toutes traces d'oxygène dans la boîte. La désoxygénation chimique de l'air (MAÎTRE, 1991) s'obtient en mélangeant 800ml de dithionite de sodium (200g/l) à 128ml de soude (750g/l). 1ml de cette solution absorbe 10,5ml d'oxygène. La réaction est la suivante:



- Un test de présence d'oxygène gazeux (CHARLOT, 1966) qui se caractérise par sa couleur jaune vif virant au bleu dès que les conditions deviennent oxydantes. Cette solution s'obtient en mélangeant du dithionite de sodium (50g de produit dans 250ml d'eau) à de la potasse (40ml de KOH 10N). Du carmin d'indigo est ensuite introduit en proportion de 1,5g pour 25ml de solution.

Toute l'instrumentation nécessaire aux manipulations, balance, pipettes... est stockée dans la boîte. L'introduction et la sortie de matériel s'effectue par l'intermédiaire d'un sas dont l'atmosphère est renouvelée indépendamment.

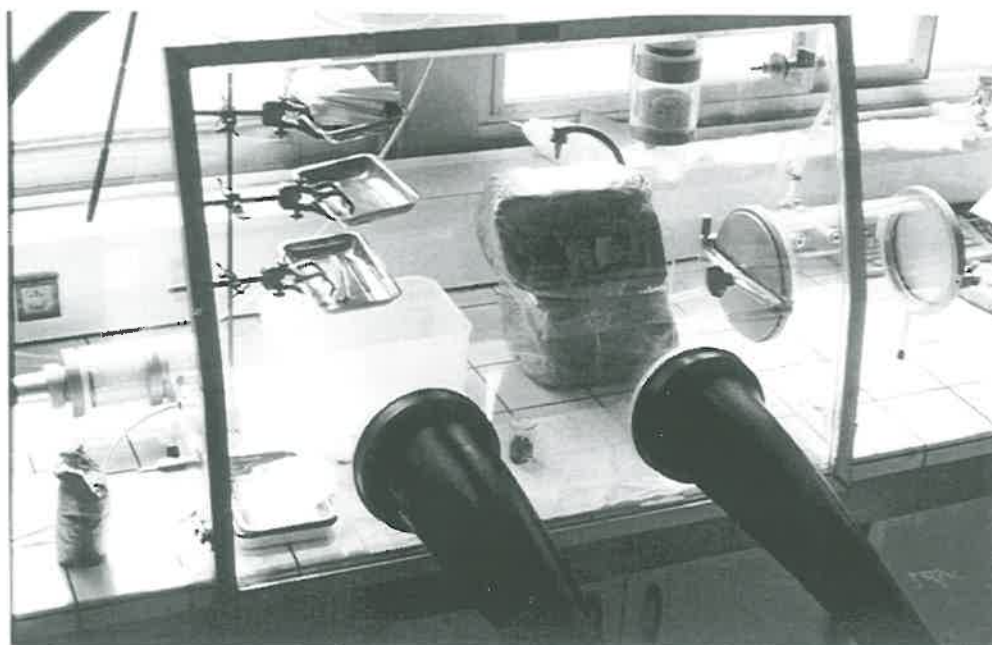


Photo A: Montage

## Annexe III.2

### La diffraction des rayons X

Les rayons X utilisés en radiocristallographie sont des ondes électromagnétiques de très courte longueur d'onde comprise entre 0,01 et 0,1 nm.

Un cristal constitue un réseau naturel. En effet, il se caractérise par la répétition d'un motif atomique ou moléculaire par la translation d'un réseau tridimensionnel. Comme la distance interatomique dans les cristaux est de l'ordre de l'angström ( $10^{-1}$  nm), tout cristal soumis à un faisceau de rayons X va pouvoir diffracter ce rayonnement incident. Chaque atome se comporte alors se comporte alors comme une source d'onde diffusée dans toutes les directions de l'espace. Ces ondes vont interférer et pour qu'il y ait une intensité du rayonnement diffusé suffisante dans une direction de l'espace, il faut qu'elles soient en phase.

Ainsi, pour qu'une famille de plans réticulaires puissent diffracter un rayonnement X incident, elle doit remplir les conditions définies par la loi de Bragg.

$$n\lambda = 2d\sin\theta$$

$n$ : nombre entier représentant l'ordre de la diffraction

$\lambda$ : longueur d'onde du rayonnement X

$d_{hkl}$ : distance entre les plans réticulaires d'une même famille désignée par les indices de Miller  $h, k, l$

$\theta$ : angle de diffraction

L'une des méthodes fréquemment utilisée est la méthode dite des poudres. L'échantillon est alors constitué d'un grand nombre de cristallites possédant une orientation quelconque. Ainsi, si on soumet l'échantillon à un rayonnement X monochromatique, un grand nombre de cristallites satisfont à la condition de Bragg pour une famille de plans réticulaires donnée. Les rayons diffractés par cette famille de plans constituent un cône de révolution dont l'axe est la direction du faisceau incident et dont le demi-angle au sommet est deux fois l'angle de Bragg, soit  $2\theta$ . Dans notre cas, le faisceau réfléchi est recueilli par un détecteur de particules faisant un angle de  $2\theta$  avec le rayonnement incident.

## Annexe III.3

## Préparation des réactifs d'extraction

*Le citrate-bicarbonate: CB*

Le réactif CB est obtenu en mélangeant du citrate de tri-sodium,  $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7, 2\text{H}_2\text{O}$  ( $78,43\text{g.L}^{-1}$ ) et bicarbonate de sodium,  $\text{NaHCO}_3$  ( $9,82\text{g.L}^{-1}$ ). Le rapport sol/solution est de 1/100 soit 500mg de sol pour 50ml de solution. Le pH est de 8-9. Le réactif doit impérativement être en excès par rapport à l'échantillon.

*Le citrate-bicarbonate-dithionite: CBD*

La base de ce réactif est celle du CB (chp.V, §.3.1) auquel on ajoute du dithionite de sodium,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ . Le pH de la solution est entre 8 et 9. Pour une prise d'échantillon de 500mg, on apporte 1g de dithionite et l'on verse 50ml de la solution CB.

*L'oxalate d'ammonium*

Ce réactif est obtenu en mélangeant de l'acide oxalique,  $\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2, 2\text{H}_2\text{O}$  ( $10,92\text{ g.L}^{-1}$ ) et de l'oxalate d'ammonium  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4, \text{H}_2\text{O}$  ( $16,11\text{ g.L}^{-1}$ ). La solution est à pH 3 et 0,2M. le rapport sol/solution est de 1/40 soit 1g d'échantillon pour 40 ml de réactif.

*L'EDTA*

Ce réactif est obtenu en mélangeant de l'éthylène-diamine-tétraacétique, EDTA ( $14,613\text{g.L}^{-1}$ ) et de la soude  $\text{NaOH}$  ( $8\text{g.L}^{-1}$ ). La solution est à pH 10,5 et 0,1M. Le rapport sol/solution est de 1/25, soit 2000mg d'échantillon pour 50ml de réactif.

*Le pyrophosphate de sodium*

Ce réactif correspond à une solution de pyrophosphate de sodium,  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7, 10\text{H}_2\text{O}$  à 0,1M ( $44,61\text{g.L}^{-1}$ ). Le ph est de 10,1. Le rapport sol/solution est de 1/100 soit 500mg d'échantillon pour 50 ml de réactif.

*Le tétraborate*

Ce réactif est obtenu en mélangeant du tétraborate de sodium,  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7, 10\text{H}_2\text{O}$  ( $21\text{g.l}^{-1}$ ) avec de la soude  $\text{NaOH}$  ( $1,8\text{g.l}^{-1}$ ). La solution est à pH 9,7 et 0,1N. Le rapport sol/solution est de 1/100 soit 500 mg d'échantillon pour 50 ml de réactif.

*Le tampon carbonate-bicarbonate*

Ce réactif est obtenu en mélangeant du carbonate de sodium,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ( $42,4\text{g.l}^{-1}$ ) avec du bicarbonate de sodium,  $\text{NaHCO}_3$  ( $17,1\text{g.l}^{-1}$ ). La solution est à pH 9,7 et 0,5N. Le rapport sol/solution est de 1/100 soit 500 mg d'échantillon pour 50 ml de réactif.

## Annexe IV.1

## Analyses totales des échantillons de synthèse

| Emission - ICP                   |       |
|----------------------------------|-------|
| SiO <sub>2</sub> %               | 0.15  |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>   | 0.02  |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>   | 80.09 |
| MnO                              | -     |
| MgO                              | 0.08  |
| CaO                              | -     |
| Na <sub>2</sub> O                | 0.1   |
| K <sub>2</sub> O                 | 0.07  |
| TiO <sub>2</sub>                 | -     |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>    | 0.13  |
| Perte au feu<br>Loss on ignition | 17.76 |
| Total                            | 98.4  |

## Goethite

| Emission - ICP                   |       |
|----------------------------------|-------|
| SiO <sub>2</sub> %               | 0.17  |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>   | 0.03  |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>   | 89.46 |
| MnO                              | -     |
| MgO                              | 0.1   |
| CaO                              | -     |
| Na <sub>2</sub> O                | 0.12  |
| K <sub>2</sub> O                 | 0.11  |
| TiO <sub>2</sub>                 | -     |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>    | 0.16  |
| Perte au feu<br>Loss on ignition | 5.54  |
| Total                            | 95.68 |

## Hématite

| Emission - ICP                   |        |
|----------------------------------|--------|
| SiO <sub>2</sub> %               | 0.04   |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>   | -      |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>   | 76.67  |
| MnO                              | -      |
| MgO                              | 0.05   |
| CaO                              | -      |
| Na <sub>2</sub> O                | -      |
| K <sub>2</sub> O                 | 0.28   |
| TiO <sub>2</sub>                 | -      |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>    | -      |
| Perte au feu<br>Loss on ignition | 23.08  |
| Total                            | 100.12 |

## Lépidocrocite

| Emission - ICP                   |       |
|----------------------------------|-------|
| SiO <sub>2</sub> %               | 0.14  |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>   | 0.03  |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>   | 72.25 |
| MnO                              | -     |
| MgO                              | 0.08  |
| CaO                              | -     |
| Na <sub>2</sub> O                | 0.02  |
| K <sub>2</sub> O                 | 2.05  |
| TiO <sub>2</sub>                 | -     |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>    | 0.12  |
| Perte au feu<br>Loss on ignition | 23.75 |
| Total                            | 98.43 |

## Ferrihydrite

## Annexe IV.1

## Analyses totales des échantillons naturels

| Emission - ICP                   |        |
|----------------------------------|--------|
| SiO <sub>2</sub> %               | 74.45  |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>   | 9.64   |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>   | 2.84   |
| MnO                              | traces |
| MgO                              | 0.5    |
| CaO                              | 0.54   |
| Na <sub>2</sub> O                | 1.33   |
| K <sub>2</sub> O                 | 1.95   |
| TiO <sub>2</sub>                 | 0.73   |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>    | 0.12   |
| Perte au feu<br>Loss on ignition | 7.65   |
| Total                            | 99.76  |

LV

| Emission - ICP                   |        |
|----------------------------------|--------|
| SiO <sub>2</sub> %               | 72.02  |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>   | 10.78  |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>   | 6.32   |
| MnO                              | Traces |
| MgO                              | 0.73   |
| CaO                              | 0.35   |
| Na <sub>2</sub> O                | 1.2    |
| K <sub>2</sub> O                 | 2.07   |
| TiO <sub>2</sub>                 | 0.7    |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>    | 0.03   |
| Perte au feu<br>Loss on ignition | 5.58   |
| Total                            | 99.78  |

BTO

## ELEMENTS MAJEURS %

SiO<sub>2</sub> = 71.68  
 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 9.85  
 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 7.99  
 MnO = Traces  
 MgO = .51  
 CaO = .43  
 Na<sub>2</sub>O = 1.18  
 K<sub>2</sub>O = 1.91  
 TiO<sub>2</sub> = .64  
 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> = .02  
 P.F. = 5.58  
 -----  
 Total = 99.79

SO

## Annexe IV.1

## Analyses totales des échantillons naturels

| Emission - ICP                   |              |
|----------------------------------|--------------|
| SiO <sub>2</sub> %               | 49.35        |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>   | 17.65        |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>   | 13.19        |
| MnO                              | 0.02         |
| MgO                              | 1.96         |
| CaO                              | 0.73         |
| Na <sub>2</sub> O                | 2.2          |
| K <sub>2</sub> O                 | 3.15         |
| TiO <sub>2</sub>                 | 1.14         |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>    | 0.4          |
| Perte au feu<br>Loss on ignition | 9.94         |
| <b>Total</b>                     | <b>99.73</b> |

PO

| ELEMENTS MAJEURS %             |                |
|--------------------------------|----------------|
| SiO <sub>2</sub>               | = 54.70        |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | = 19.21        |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | = 10.21        |
| MnO                            | =Traces        |
| MgO                            | = .68          |
| CaO                            | = .22          |
| Na <sub>2</sub> O              | = .85          |
| K <sub>2</sub> O               | = 2.81         |
| TiO <sub>2</sub>               | = .79          |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  | = .05          |
| P.F.                           | = 10.24        |
| <b>Total</b>                   | <b>= 99.76</b> |

GRG

| ELEMENTS MAJEURS %             |                |
|--------------------------------|----------------|
| SiO <sub>2</sub>               | = 54.59        |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | = 20.85        |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | = 8.25         |
| MnO                            | =Traces        |
| MgO                            | = 1.27         |
| CaO                            | = .13          |
| Na <sub>2</sub> O              | = .44          |
| K <sub>2</sub> O               | = 3.27         |
| TiO <sub>2</sub>               | = .93          |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  | = .06          |
| P.F.                           | = 9.92         |
| <b>Total</b>                   | <b>= 99.71</b> |

GRB

| Emission - ICP                   |              |
|----------------------------------|--------------|
| SiO <sub>2</sub> %               | 54.09        |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>   | 21.01        |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>   | 6.15         |
| MnO                              | 0.02         |
| MgO                              | 1.87         |
| CaO                              | 1.07         |
| Na <sub>2</sub> O                | 1.94         |
| K <sub>2</sub> O                 | 3.13         |
| TiO <sub>2</sub>                 | 1.11         |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>    | 0.18         |
| Perte au feu<br>Loss on ignition | 9.15         |
| <b>Total</b>                     | <b>99.72</b> |

ARO2

| Emission - ICP                   |              |
|----------------------------------|--------------|
| SiO <sub>2</sub> %               | 53.46        |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>   | 20.44        |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>   | 5.86         |
| MnO                              | -            |
| MgO                              | 1.81         |
| CaO                              | 1.04         |
| Na <sub>2</sub> O                | 1.97         |
| K <sub>2</sub> O                 | 3.11         |
| TiO <sub>2</sub>                 | 1.07         |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>    | 0.17         |
| Perte au feu<br>Loss on ignition | 10.77        |
| <b>Total</b>                     | <b>99.71</b> |

ARN2

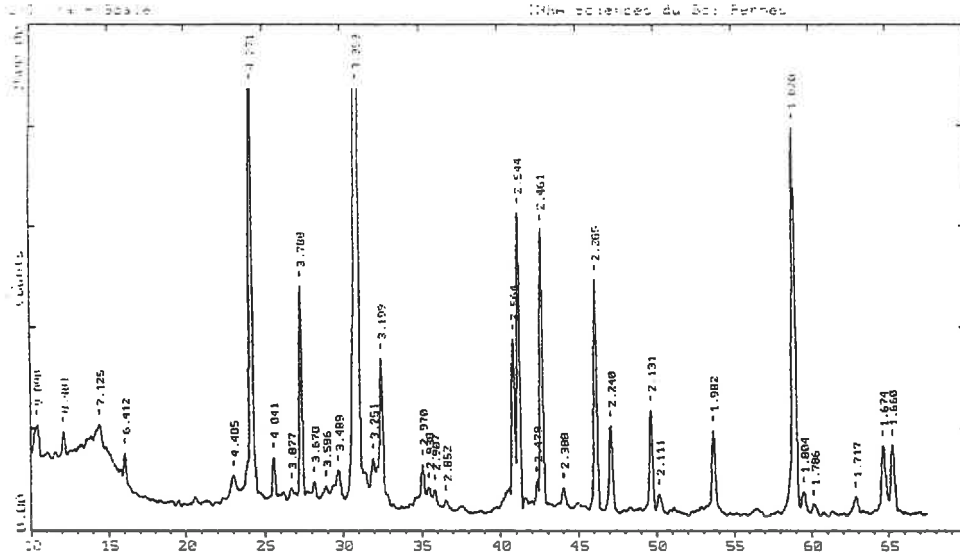
| ELEMENTS MAJEURS %             |                |
|--------------------------------|----------------|
| SiO <sub>2</sub>               | = 59.03        |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | = 14.28        |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | = 8.10         |
| MnO                            | = 3.37         |
| MgO                            | = .68          |
| CaO                            | = .25          |
| Na <sub>2</sub> O              | = .77          |
| K <sub>2</sub> O               | = 4.25         |
| TiO <sub>2</sub>               | = .75          |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  | = .25          |
| P.F.                           | = 7.97         |
| <b>Total</b>                   | <b>= 99.70</b> |

FE

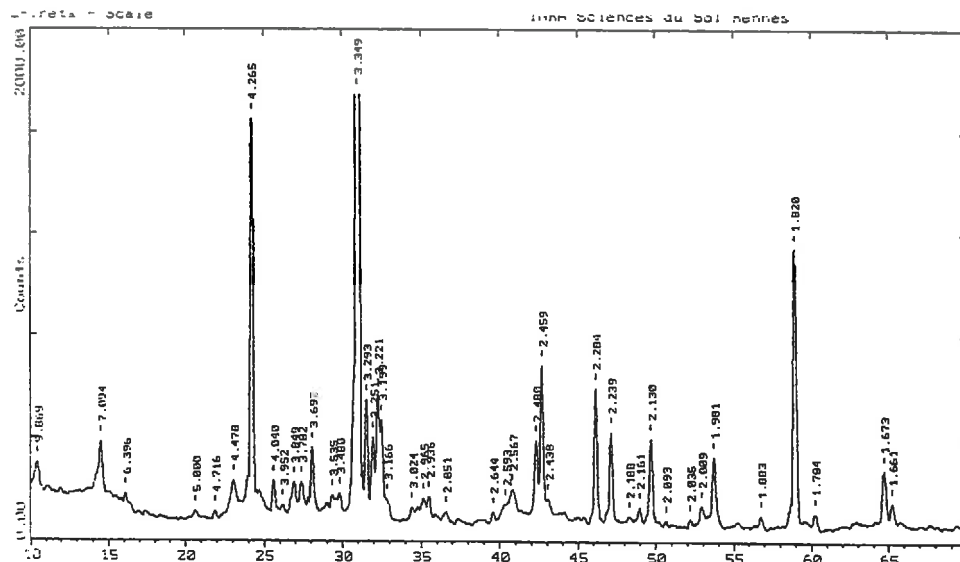


# Annexe IV.2 (a)

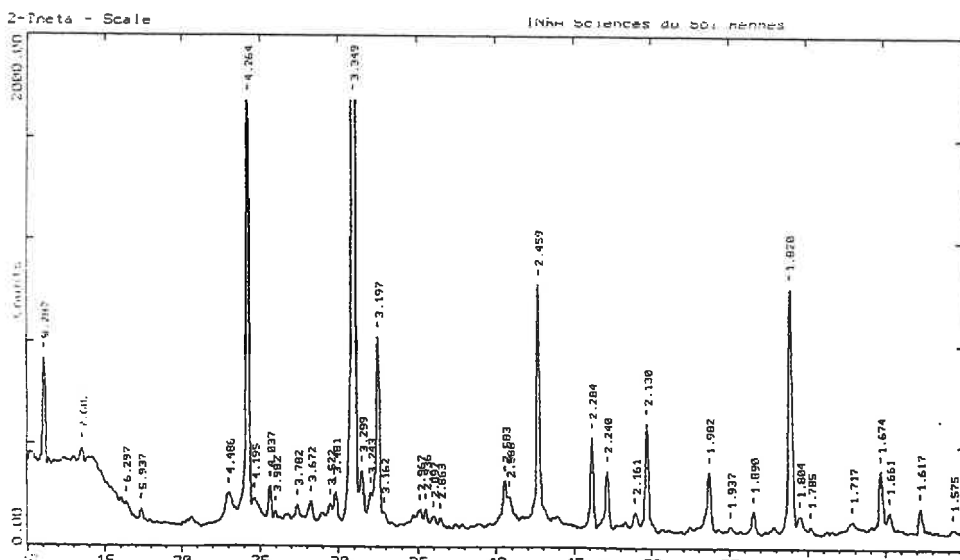
Diagrammes de diffraction des échantillons bruts : LV, BTO, SO



LV



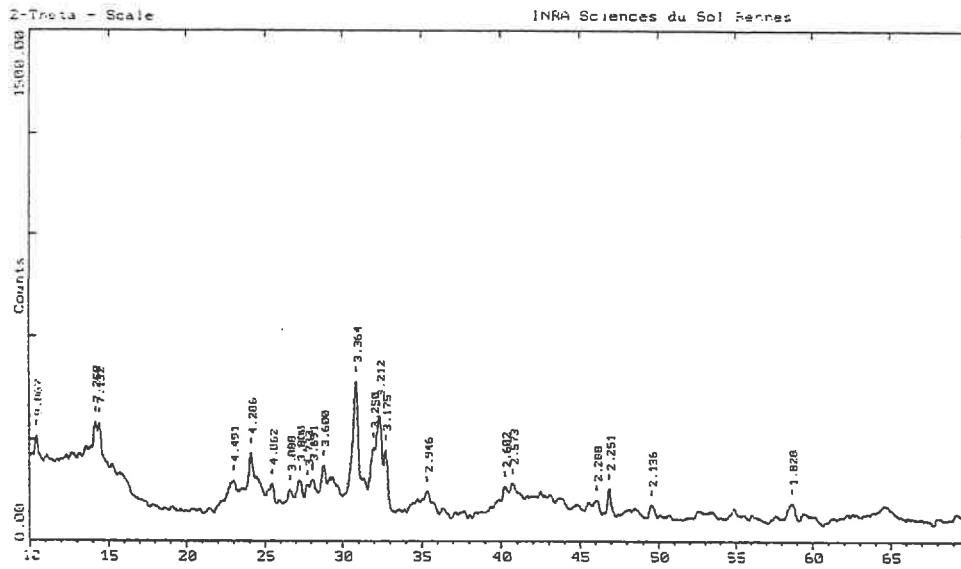
BTO



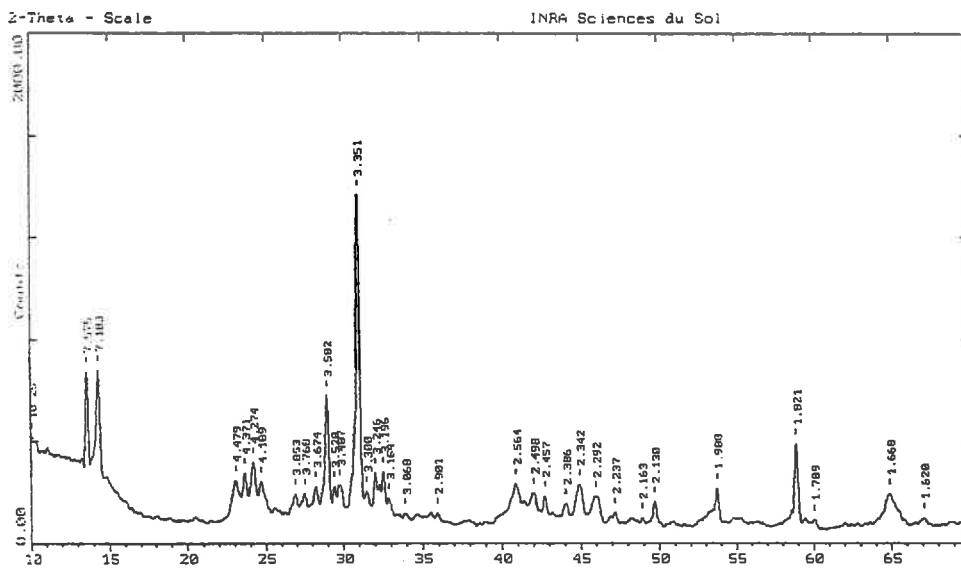
SO

## Annexe IV.2 (b)

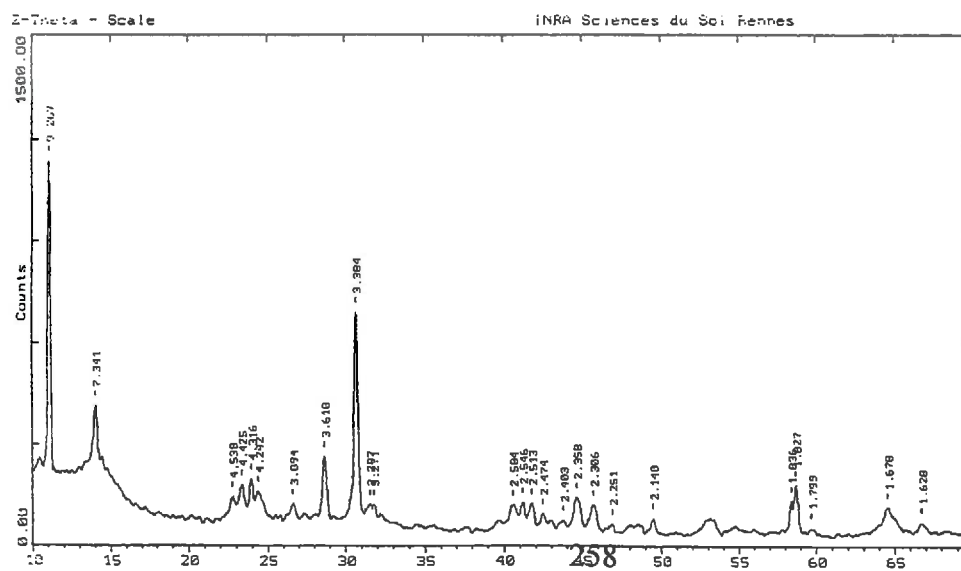
Diagrammes de diffraction des échantillons bruts : PO, GRG, GRB



PO



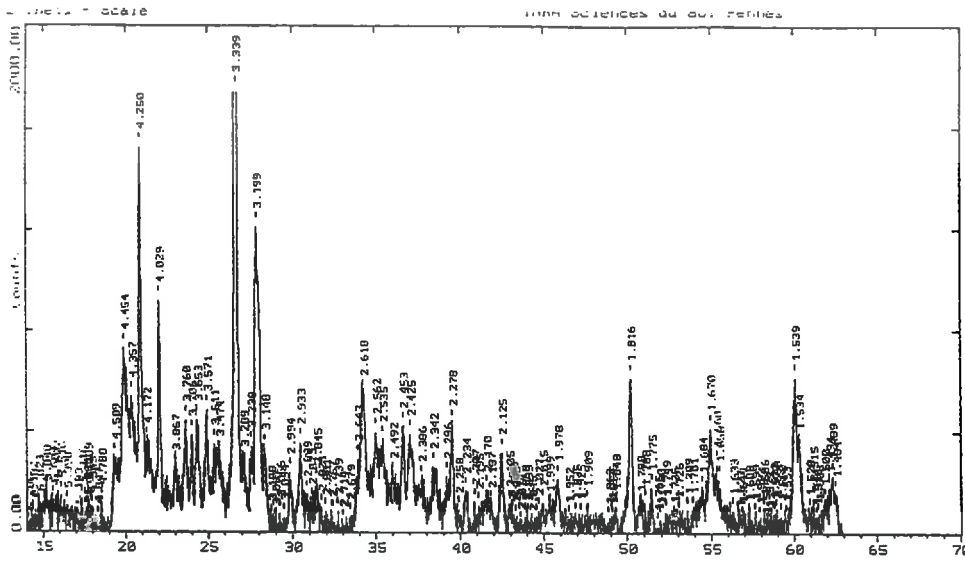
GRG



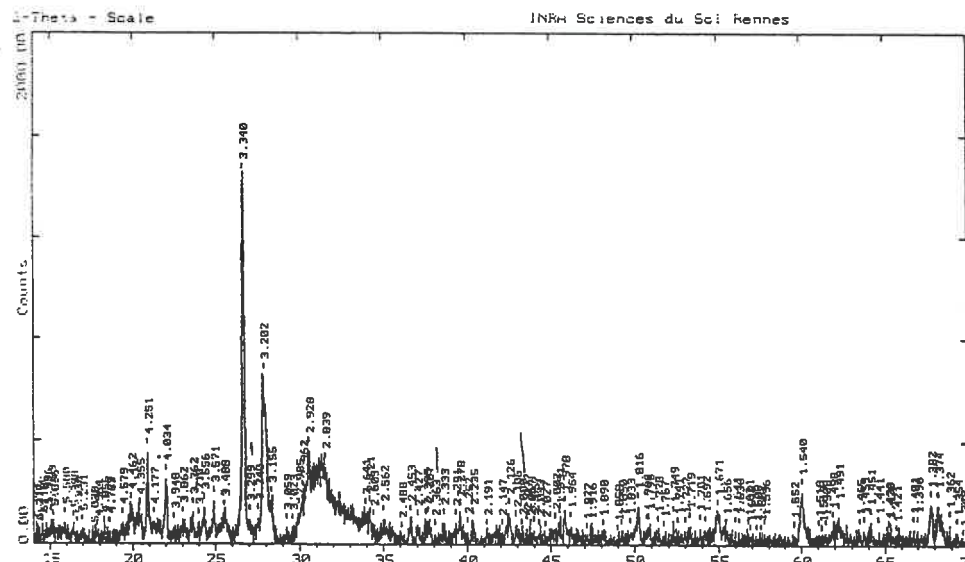
GRB

# Annexe IV.2 (c)

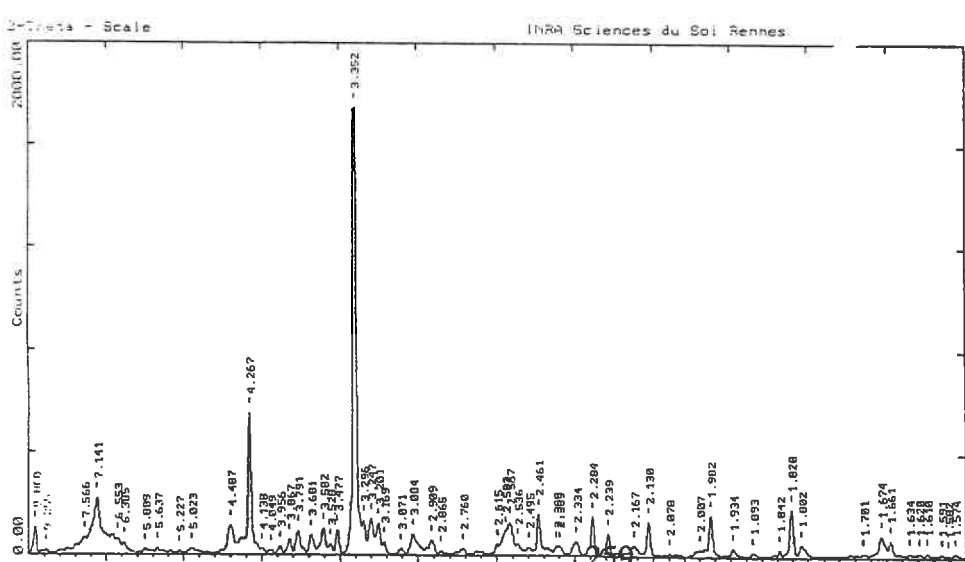
Diagrammes de diffraction des échantillons bruts : ARO2, ARN2, FE



ARO2



ARN2



FE

## ANNEXE IV.3

Identification des raies caractéristiques des « oxydes »  
et hydroxydes de fer (d'après BRINDLEY et BROWN, 1983)

| Goethite |     |     | Hématite |     |     | Lépidocrocite |     |     | Ferrohydrite |      |         |
|----------|-----|-----|----------|-----|-----|---------------|-----|-----|--------------|------|---------|
| d        | I   | hkl | d        | I   | hkl | d             | I   | hkl | d            | I    | hkl     |
| 4.98     | 15  | 020 | 3.67     | 35  | 012 | 6.27          | 100 | 020 | 2.54         | 100  | 100     |
| 4.18     | 100 | 110 | 2.69     | 100 | 104 | 3.29          | 60  | 021 | 2.46         | 25   | 111     |
| 3.38     | 10  | 120 | 2.514    | 75  | 110 | 2.473         | 30  | 130 | 2.24         | 90S  | 112     |
| 2.69     | 30  | 130 | 2.204    | 25  | 113 | 2.362         | 15  | 111 | 1.977        | 40MS | 113     |
| 2.58     | 8   | 021 | 1.838    | 30  | 024 | 2.086         | 12  | 131 | 1.727        | 20MS | 114     |
| 2.49     | 15  | 040 | 1.692    | 45  | 116 | 1.935         | 30  | 002 | 1.512        | 50MS | 115     |
| 2.45     | 25  | 111 | 1.597    | 15  | 018 | 1.848         | 10  | 022 | 1.469        | 80S  | 300/213 |
| 2.25     | 10  | 121 | 1.484    | 20  | 214 | 1.733         | 10  | 151 |              |      |         |
| 2.19     | 20  | 140 | 1.45     | 25  | 300 | 1.523         | 15  | 132 |              |      |         |
| 1.79     | 7   | 211 | 1.31     | 10  | 010 |               |     |     |              |      |         |
| 1.72     | 20  | 221 |          |     |     |               |     |     |              |      |         |
| 1.69     | 10  | 240 |          |     |     |               |     |     |              |      |         |
| 1.56     | 15  | 151 |          |     |     |               |     |     |              |      |         |
| 1.50     | 10  | 002 |          |     |     |               |     |     |              |      |         |

d exprimé en Å; I: intensité; S et MS: sharp et moderality sharp.

## Annexe VI.1

Analyses du fer dans les solutions obtenues après extraction par des réactifs chimiques: (en % )

**Réactif CB: échantillons de synthèse**

| heures | 1         | 6         | 48        | 144       | 336      |
|--------|-----------|-----------|-----------|-----------|----------|
| Gt     | 0.005585  | 0.03351   | 0.08936   | 0.0966205 | 0.128455 |
| Hm     | 0.0586425 | 0.1117    | 0.3378925 | 0.32393   | 0.39095  |
| Fr     | 1.5386675 | 2.898615  | 9.6201625 | 14.25292  | 19.40229 |
| Lp     | 5.8502875 | 8.4473125 | 23.09956  | 33.437395 | 41.59708 |

**Réactif CB: échantillons à caractère rédoxiques**

| heures | 1     | 6     | 48    | 144   | 168  | 336   | 528   |
|--------|-------|-------|-------|-------|------|-------|-------|
| LV     | 0.97  | 1.45  | 2.42  |       | 3.29 | 4.07  | 4.44  |
| SO2    |       |       | 0.33  |       | 0.59 | 0.84  | 0.98  |
| BTO    | 0.09  | 0.14  | 0.3   |       | 0.52 | 0.73  | 0.86  |
| GRG 2  |       |       | 4.15  |       | 7.14 | 9.81  | 11.41 |
| GRB 2  |       |       | 2.69  |       | 4.65 | 6.37  | 7.34  |
| FE 2   |       |       | 0.89  |       | 1.68 | 2.84  | 4.42  |
| PO     | 0.602 | 0.955 | 2.164 | 3.442 |      | 4.326 | 5.228 |

| heures | 1    | 2    | 4    | 48   | 150  |
|--------|------|------|------|------|------|
| SO1    | 0.11 | 0.16 | 0.14 | 0.44 | 0.65 |
| GRG1   | 1.4  | 1.64 | 1.91 | 4.99 | 7.77 |
| GRB1   | 1.03 | 1.16 | 1.43 | 3.51 | 5.24 |
| FE1    | 0.16 | 0.23 | 0.26 | 0.89 | 1.6  |

| heures                                       | 1     | 6     | 48    | 144   | 336   | 528  |
|--|-------|-------|-------|-------|-------|------|
| <b>Réactif CB: échantillons ARN2 et ARO2</b> |       |       |       |       |       |      |
| ARO2   | 0.745 | 1.01  | 1.37  | 1.75  | 2.325 | 2.49 |
| ARN2   | 1.24  | 1.315 | 1.725 | 2.725 | 2.98  | 3.14 |

**Réactif CBD 20°C**

|      |       |       |       |       |       |        |
|------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|
| LV   | 7.088 | 9.36  | 9.43  | 9.47  | 10.43 | 11.2   |
| BTO  | 20.6  | 26.95 | 28.6  | 28.6  |       | 30.7   |
| PO   | 46.3  | 55.4  | 58.95 | 60.85 | 60.9  | 60.905 |
| FE   | 32.3  | 42.5  | 43.4  | 43.95 | 44.55 | 46.35  |
| GRG  |       | 28.95 | 45.7  | 46.2  |       | 48.65  |
| GRB  | 29.15 | 30.2  | 30.75 |       | 32.29 | 32.95  |
| ARO2 | 3.084 | 3.516 | 4.377 | 5.354 | 6.47  | 7.228  |

**Réactif CBD 4°C**

|      |       |       |       |       |       |       |
|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| LV   | 7.317 | 8.261 | 9.44  | 9.71  | 10.03 | 10.26 |
| BTO  | 19.51 | 25.95 | 27.5  | 28    | 29.15 | 30    |
| PO   | 44.05 | 55.35 | 59.1  | 59.15 | 60.75 | 60.87 |
| FE   | 31.4  | 37.52 | 42.65 | 42.9  | 43.4  | 44.1  |
| GRG  | 43.4  | 44.15 | 44.55 | 46.9  | 47.45 | 49.1  |
| GRB  | 28.2  | 29    | 30.05 | 30.6  | 30.6  | 31.1  |
| ARO2 | 3.221 | 3.44  | 4.721 | 5.177 | 5.658 | 6.541 |

**Réactif EDTA**

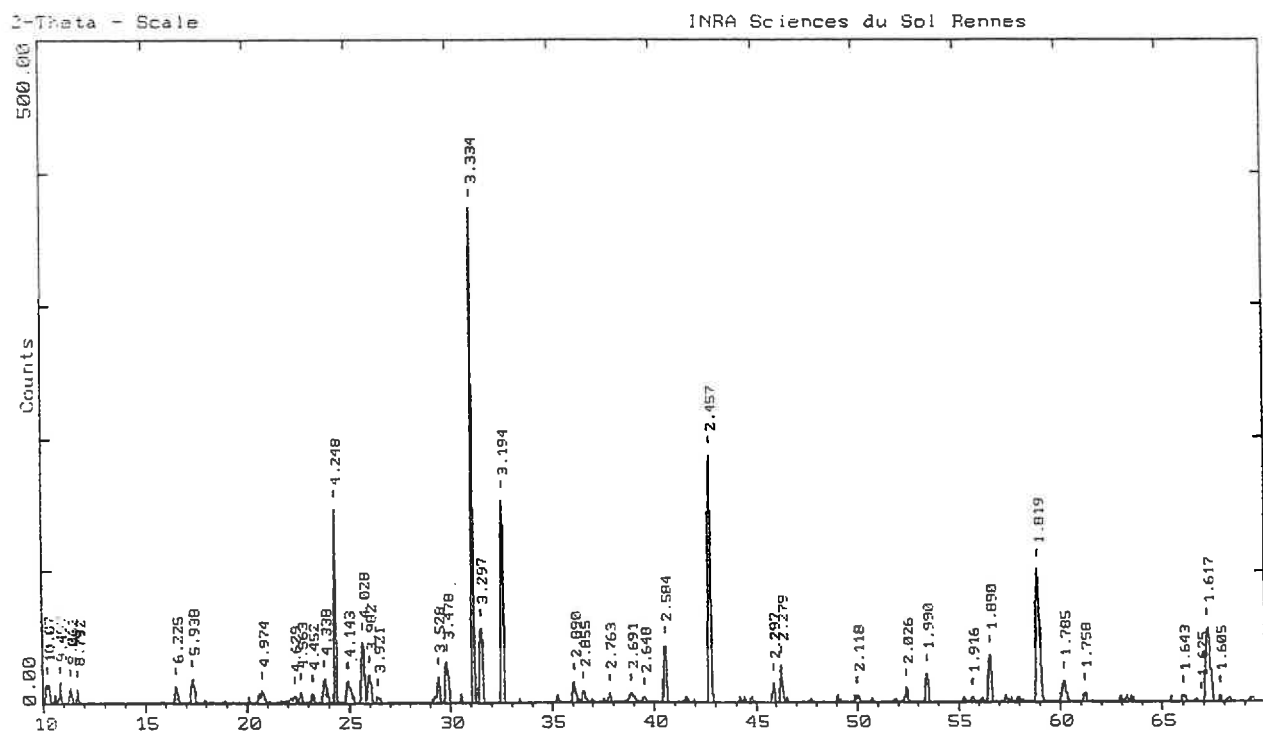
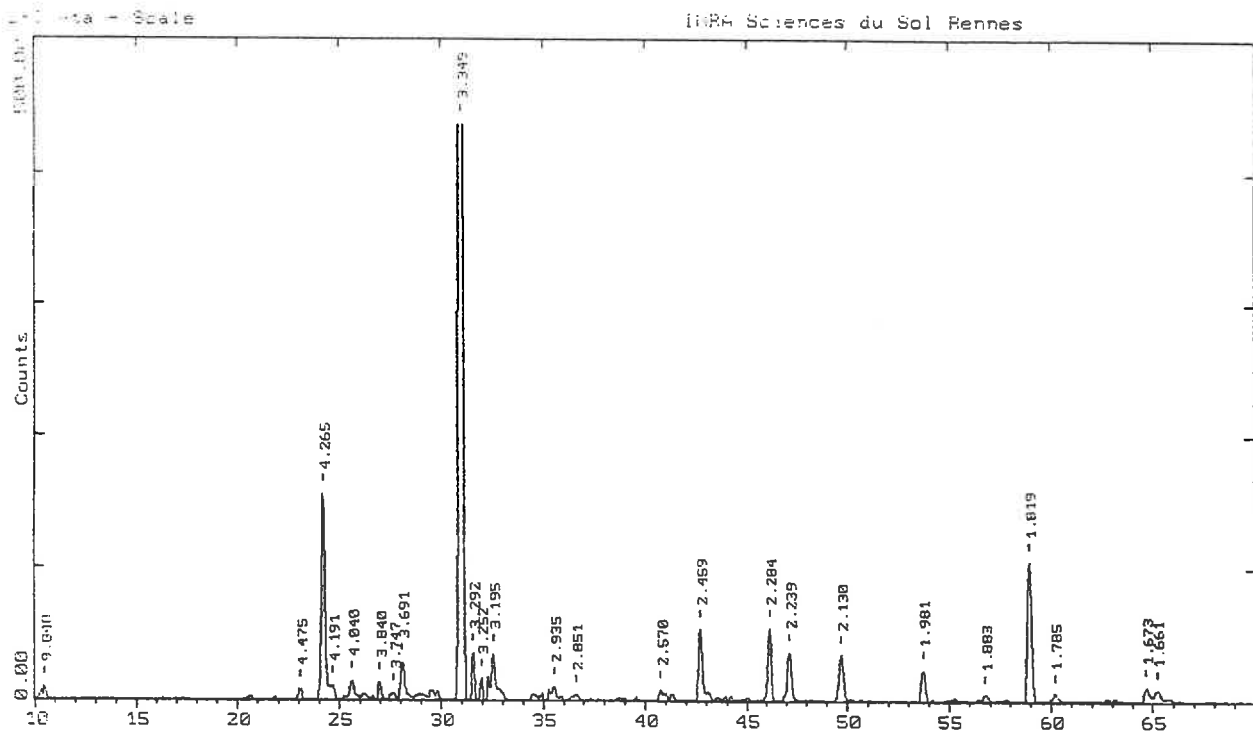
|      |         |        |         |         |         |         |
|------|---------|--------|---------|---------|---------|---------|
| LV   | 0.8005  | 1.317  | 1.93575 | 2.24125 | 2.5175  | 3.0875  |
| BTO  | 0.17025 | 0.3235 | 0.54525 | 0.7125  | 0.8025  | 0.8925  |
| PO   | 1.04375 | 1.923  | 3.14    | 3.87625 | 4.53125 | 5.83875 |
| FE   | 0.3985  | 1.067  | 2.17625 | 3.22125 | 3.725   | 4.345   |
| GRG  | 1.7675  |        | 3.88    |         | 4.3025  | 6.2325  |
| GRB  | 1.224   |        |         |         |         | 4.655   |
| ARO2 | 0.893   | 1.2155 | 1.426   | 1.62525 | 1.67875 | 1.752   |

**Réactif CB 80°C**

| heures | 0.5  | 0.75 | 1    | 3    | 9    | 20    | 30    |
|--------|------|------|------|------|------|-------|-------|
| LV     | 1.6  | 2.78 | 3.23 | 4.54 | 4.66 | 4.81  | 5.18  |
| BTO    | 0.18 | 0.41 | 0.51 | 1.19 | 1.46 | 1.53  | 2.35  |
| GRG    | 2.1  | 3.78 | 5.1  | 8.75 | 9.94 | 11.54 | 12.94 |

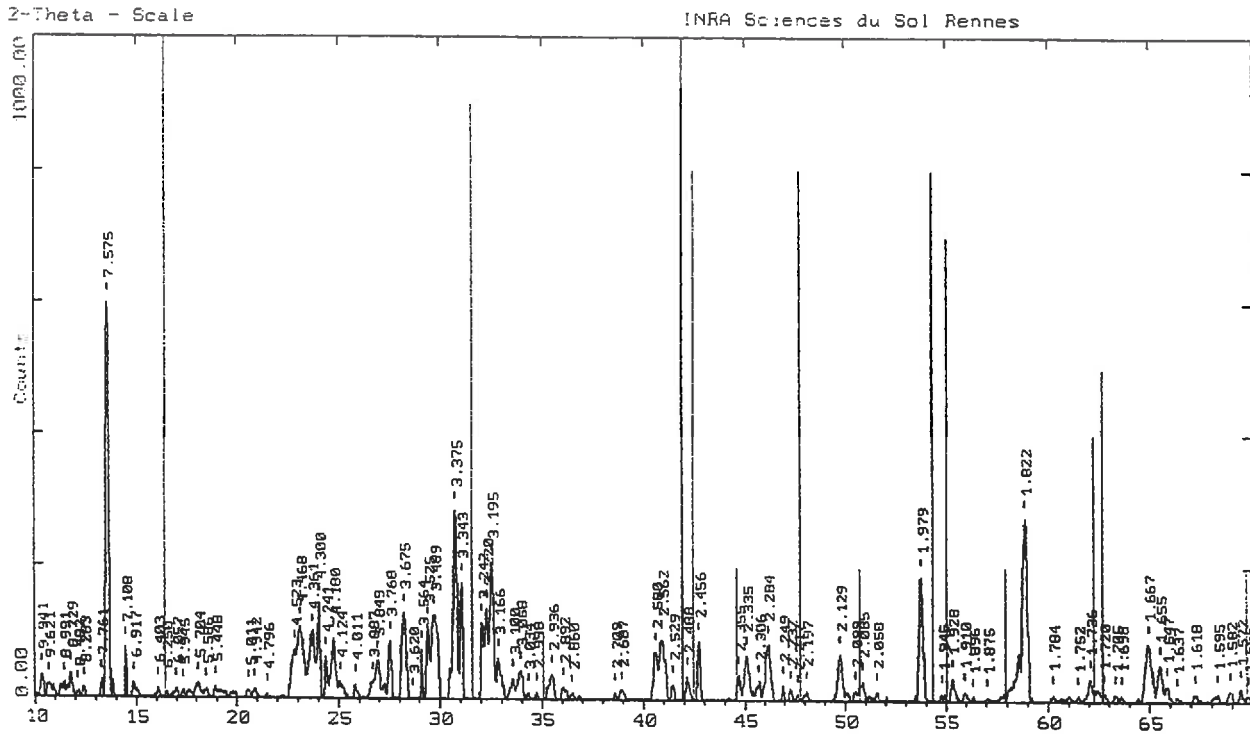
## Annexe VI.2 (a)

Diagrammes de diffraction différentielle obtenus après un traitement au CB (528 heures) sur les échantillons BTO et SO

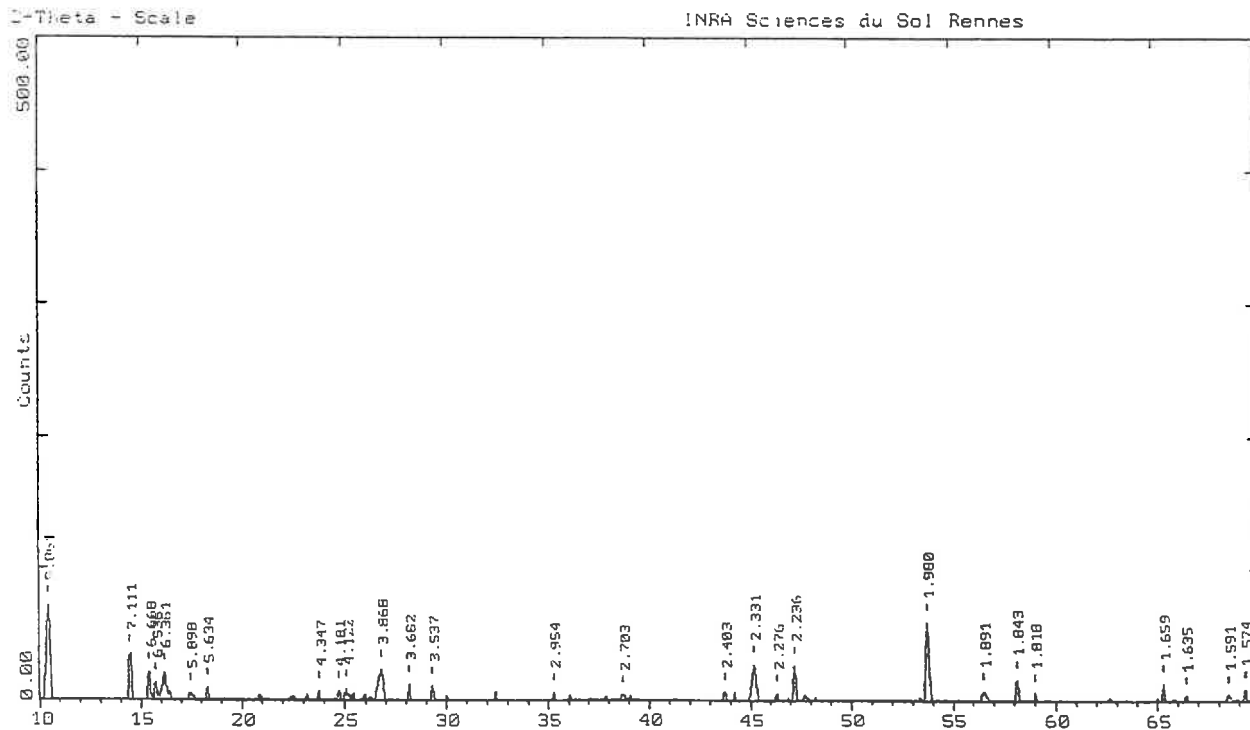


# Annexe VI.2 (b)

Diagrammes de diffraction différentielle obtenus après un traitement au CB (528 heures) sur les échantillons GRG et FE



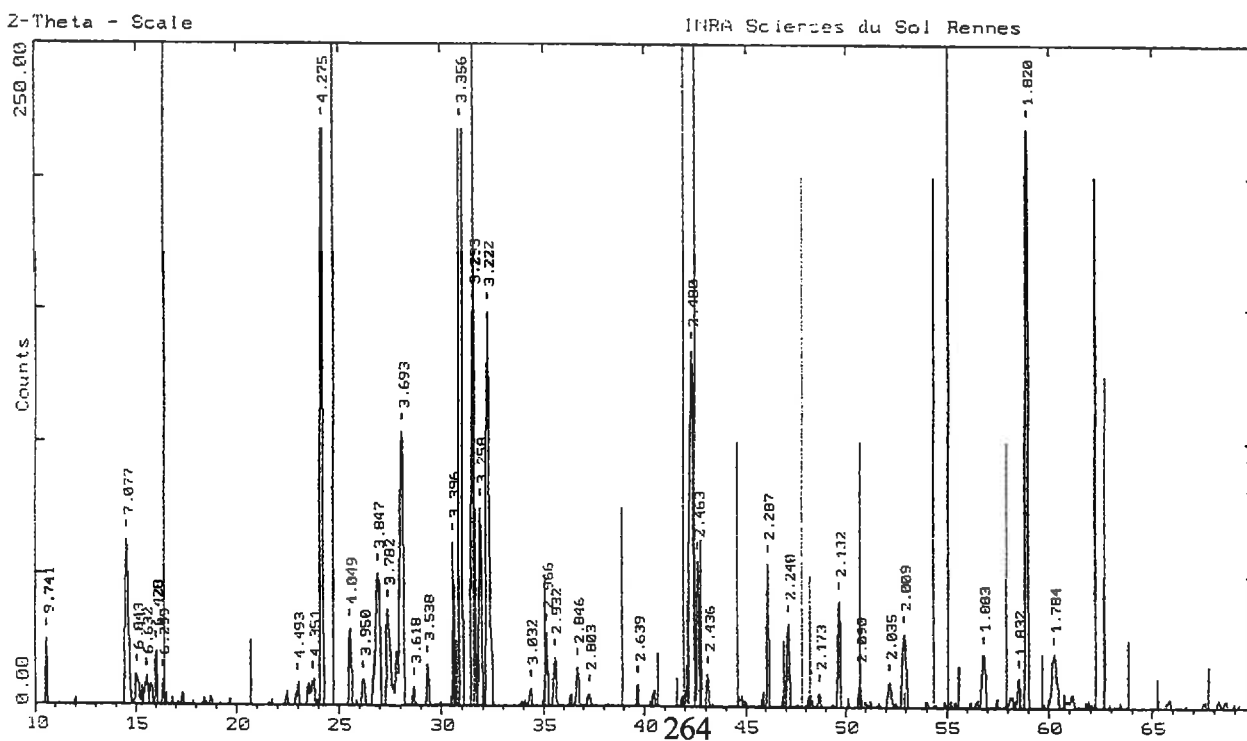
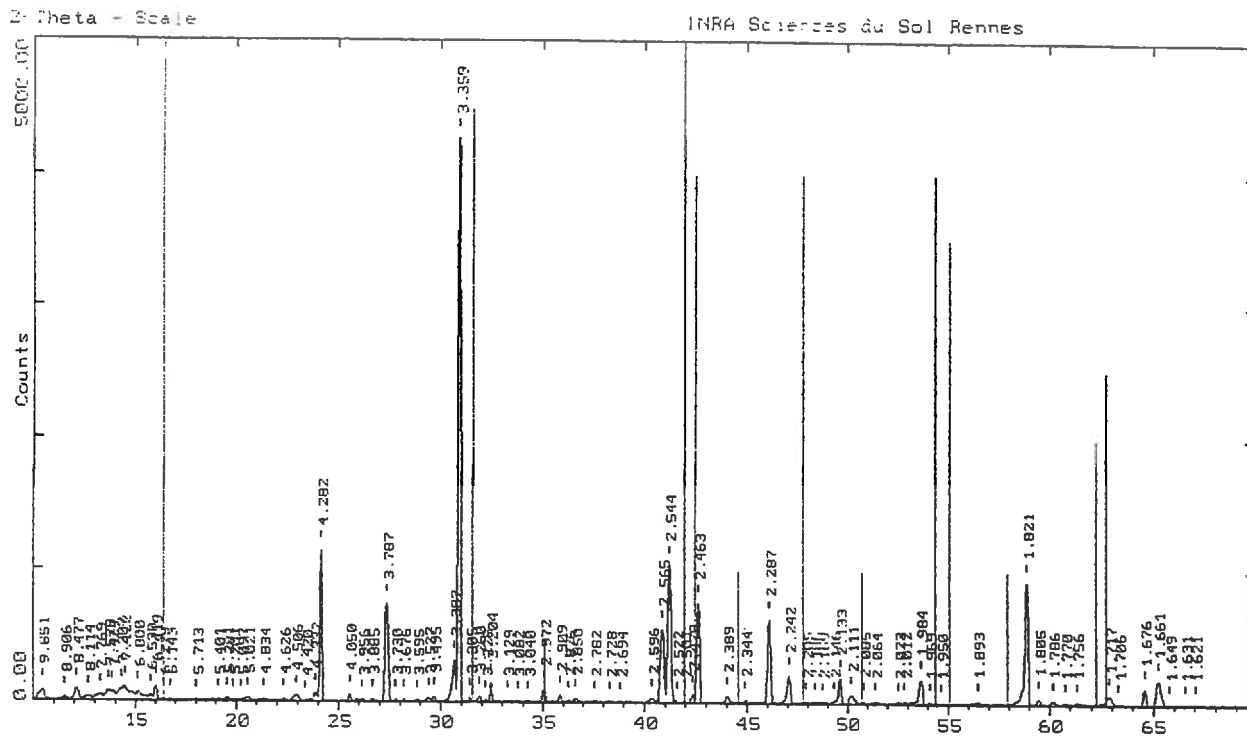
GRG



FE

## Annexe VI.3 (a)

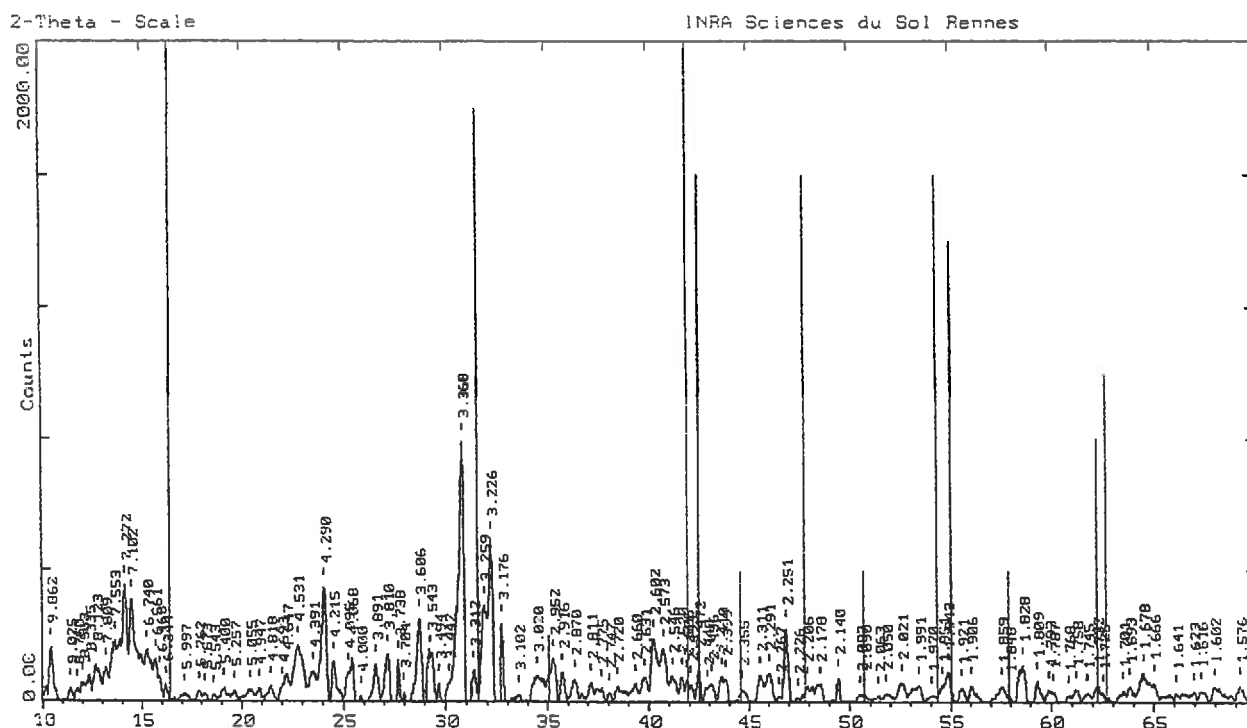
Diagrammes de diffraction différentielle obtenus après un traitement à l'EDTA (528 heures) sur les échantillons LV et BTO



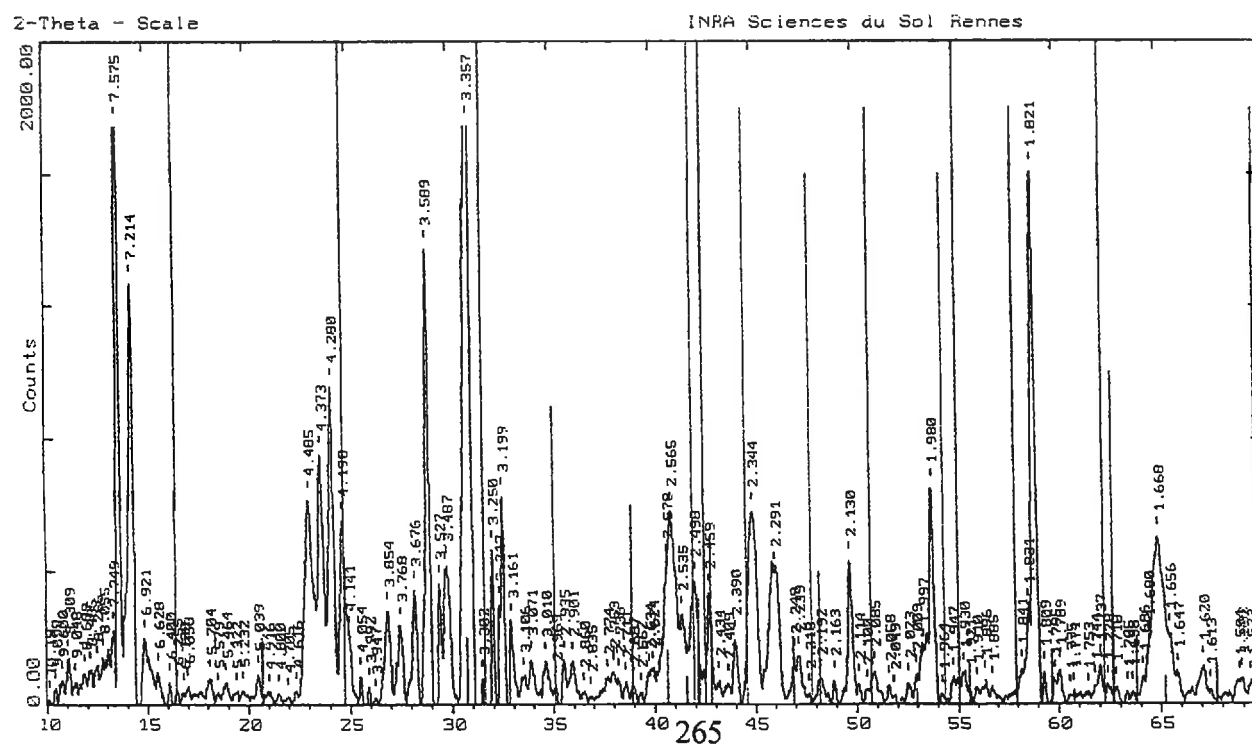


### Annexe VI.3 (b)

Diagrammes de diffraction différentielle obtenus après un traitement à l'EDTA (528 heures) sur les échantillons PO et GRG



PO



GRG

## Liste des figures

|  |     |
|--|-----|
| Fig. I.1: Schéma de formation des « oxydes » de fer dans les sols (d'après sCHWERTMANN et TAYLOR, 1898).....   | 12  |
| Fig. I.2: Schéma des principales voies de formation des « oxydes de fer dans les sols (d'après TROLARD, 1995).....   | 13  |
| Fig. I.3: Courbes de l'indice des vides (e), de l'indice d'eau (v) et de l'indice d'air (a) en fonction du pF pour un horizon des sols bien drainés (BT) et trois horizons des sols hydromorphes et dégradés (Ea, BTgd et IISg) (extrait de WIDIATMAKA, 1994)..... | 40  |
| Fig. I.4: Dynamique saisonnière du fer dans les solutions du sol où 1) Ea, 2) BTgd, 3) IICGo, 4) H, 5) S <sub>lg</sub> , 6) CG (extrait de BOURRIE <i>et al</i> , 1994).....   | 41  |
|  |     |
| Fig. II.1: Localisation du site d'étude.....   | 49  |
| Fig. II.2: Les horizons pédologiques de la toposéquence de Quintin (Côtes d'Armor). Carte dessinée par WIDIAMAKA (1994).....   | 50  |
| Fig. II.3: Détail des zones hydromorphes - position des sites de prélèvement.....  | 52  |
| Fig. II.4: Schéma du profil - fosse A.....(fin du document)  |     |
|  |     |
| Fig. IV.1: Diagrammes de diffraction des rayons X des échantillons de synthèse.....  | 84  |
| Fig. IV.2: Observations au MEB des « oxydes » de synthèse.....   | 86  |
| Fig. IV.3: Observations au MET (x 48000) de l'échantillon de lépidocrocite synthétique.....  | 86  |
| Fig. IV.4: Diagramme de microdiffraction électronique de la lépidocrocite.....   | 86  |
| Fig. IV.5: Diffraction différentielle des rayons X appliquée entre les échantillons ARO2 et ARN2....   | 93  |
|  |     |
| Fig. V.1: Localisation dans le profil et principales caractéristiques des expressions du fer identifiées à l'échelle microscopique.....  | 116 |
| Fig. V.2: Schéma d'évolution des structures en éventail.....   | 170 |
|  |     |
| Fig. VI.1: Courbes cinétiques d'extraction du fer par le CB (20°C) sur les « oxydes » de synthèse.....   | 175 |
| Fig. VI.2: Courbes cinétiques d'extraction du fer par le CB (20°C) sur les échantillons à caractères réduit.....   | 176 |
| Fig. VI.3: Courbes cinétiques d'extraction du fer par le CB (20°C) sur les échantillons oxydés de l'arène sablo-argileuse.....   | 179 |
| Fig. VI.4: Courbes cinétiques d'extraction du fer par le CB (20°C) sur les échantillons oxydés des horizons d'altération et limoneux.....  | 178 |
| Fig. VI.5: Courbes cinétiques d'extraction du fer par le CB (20°C) sur l'échantillon pétroferrique FE.....   | 178 |
| Fig. VI.6: Comparaison de deux cinétiques d'extraction par le CB réalisées sur l'échantillon GRB.....  | 179 |
| Fig. VI.7: Comparaison de deux cinétiques d'extraction par le CB réalisées sur l'échantillon GRG.....  | 180 |

|  |     |
|--|-----|
| Fig. VI.8 Comparaison de deux cinétiques d'extraction par le CB réalisées sur l'échantillon SO.....                | 181 |
| Fig. VI.9: Comparaison de deux cinétiques d'extraction par le CB réalisées sur l'échantillon FE.....               | 181 |
| Fig. VI.10: Courbes cinétiques d'extraction du fer par le CB (80°C) sur les échantillons GRG, SO et LV.....        | 184 |
| Fig. VI.11: Courbes cinétiques d'extraction du fer par le CBD (20°C) sur les échantillons naturels.....            | 185 |
| Fig. VI.12: Courbes cinétiques d'extraction du fer par le CBD (4°C) sur les échantillons naturels.....             | 187 |
| Fig. VI.13: Courbes cinétiques d'extraction du fer par le réactif EDTA appliqué sur les échantillons naturels..... | 189 |
| Fig. VI.14: Courbe cinétique correspondant à la différence CBD-CB pour l'échantillon LV.....                       | 193 |
| Fig. VI.15: Courbe cinétique correspondant à la différence CBD-CB pour l'échantillon BTO.....                      | 193 |
| Fig. VI.16: Courbe cinétique correspondant à la différence CBD-CB pour l'échantillon PO.....                       | 193 |
| Fig. VI.17: Courbe cinétique correspondant à la différence CBD-CB pour l'échantillon ARO2.....                     | 193 |
| Fig. VI.18: Courbes cinétiques différentielles (CBD-CB) de dissolution du fer.....                                 | 194 |
| <br>   |     |
| Fig. VIII.1: Schémas de formation des « oxydes » de fer dans les différents sites du profil.....                   | 225 |

## Liste des tableaux

|   |    |
|---|----|
| Tab. I.1: Relation entre les processus induisant l'hydromorphie et les propriétés pédologiques du milieu.....   | 24 |
| Tab. I.2: Les potentiels d'oxydo-réduction critiques décroissants des différents accepteurs d'électrons.....  | 25 |
| <br>  |    |
| Tab. II.1: Localisation des traits pédologiques et périodes de prélèvement.....   | 60 |
| Tab. II.2: Situation de l'ensemble des traits pédologiques par rapport aux caractéristiques du milieu.....  | 61 |
| <br>  |    |
| Tab. III.1: Coefficients multiplicateurs pour obtenir les teneurs en fer extrait par chaque réactif en pour mille (où C est la concentration donnée en mg/l)..... | 74 |
| <br>  |    |
| Tab. IV.1: Récapitulatif des différentes caractéristiques des échantillons de synthèse.....   | 89 |
| Tab. IV.2: Composition minéralogique, chimique et taux de matière organique dans les échantillons naturels bruts.....   | 94 |

|   |     |
|---|-----|
| Tab V.1: Caractéristiques des gaines rouille localisées autour des conduits racinaires identifiées dans les trois « sous-volumes » de l'arène IICGo.....                          | 107 |
| Tab. V.2: Teneurs en fer, silice aluminium et phosphore exprimées en % d'atomes. Sites d'analyse positionnés sur la photo V.69.....   | 150 |
| Tab. VI.1: Rapport ARO2/ARN2 correspondant aux quantités de fer extrait par le CB appliqué à 20°C.....  | 176 |
| Tab. VI.2: Pourcentage de fer extrait dans les « oxydes » de synthèse par le CB à 20°C par rapport à la quantité maximale obtenue après 336 heures de traitement (Fet/Fe336)..... | 182 |
| Tab. VI.3: Pourcentage de fer extrait dans les échantillons naturels par le CB par rapport à la quantité maximale obtenue après 528 heures de traitement (Fet/Fe528).....         | 182 |
| Tab. VI.4: Rapport entre les quantités de fer extrait au temps t et la quantité maximale extraite après 30h par le réactif CB appliqué à 80°C (en %) (Fet/Fe30).....              | 184 |
| Tab. VI.5: Rapport entre les quantités de fer extrait au temps t et la quantité maximale extraite après 528h par le réactif CBD appliqué à 20°C (en %) (Fet/Fe528).....           | 186 |
| Tab. VI.6: Rapport entre les quantités de fer extrait au temps t et la quantité maximale extraite après 528h par le réactif CBD appliqué à 4°C (en %) (Fet/Fe528).....            | 188 |
| Tab. VI.7: Rapport entre les quantités de fer extrait au temps t et la quantité maximale extraite après 528h par le réactif EDTA (en %) (Fet/Fe528).....                          | 189 |
| Tab. VI.8: Pourcentage de fer extrait par rapport au fer total dans les échantillons LV, BTO par plusieurs réactifs d'extraction appliqués ponctuellement.....                    | 190 |
| Tab. VI.9: Pourcentage de fer extrait par le CB par rapport au fer extrait par le CBD en 528h.....  | 195 |
| Tab. VI.10: Combinaisons de paramètres favorisant la formation d'une inversion de pente.....  | 197 |
| Tab. VII.1: Comparaison des pourcentages de fer extrait par le CB à 20°C et à 80°C pour les durées maximales d'extraction de chaque traitement.....                               | 208 |
| Tab. VII.2: Pourcentage de fer extrait (Fet/Fetot x 100) dans les échantillons naturels par l'EDTA pendant 528h et par le CB pendant 168 et 528h.....                             | 212 |

### Liste des photos (et planches-photos)

|   |     |
|---|-----|
| photo II.1 à photo II.4 (planche II.1)..... | 55  |
| photo V. 1 à photo V.8 (planche V.1).....   | 100 |
| photo V. 9 à photo V.16 (planche V.2).....  | 102 |
| photo V.17 à photo V.24 (planche V.3).....  | 110 |
| photo V.25 à photo V.32 (planche V.4).....  | 118 |
| photo V.33 et photo V.34 (planche V.5)..... | 122 |
| photo V.35 à photo V.38.....                | 125 |

|                              |     |
|------------------------------|-----|
| photo V.39 à photo V.41..... | 129 |
| photo V.42 à photo V.45..... | 131 |
| photo V.46 à photo V.49..... | 133 |
| photo V.50 à photo V.53..... | 135 |
| photo V.54 à photo V.57..... | 136 |
| photo V.58 à photo V.60..... | 139 |
| photo V.61 à photo V.68..... | 146 |
| photo V.69.....              | 150 |
| photo V.70.....              | 151 |
| photo V.71.....              | 151 |
| photo V.72 à photo V.87..... | 154 |
| photo V.75 à photo V.78..... | 159 |
| photo V.79 à photo V.82..... | 161 |
| photo V.83.....              | 162 |
| photo V.88 à photo V.90..... | 167 |

|  |           |
|--|-----------|
| <b>SOMMAIRE</b>  |           |
| <b>INTRODUCTION</b> .....  | <b>1</b>  |
| <b>PREMIERE PARTIE: CONTEXTE GENERAL</b> .....   | <b>5</b>  |
| <b>CHAPITRE I: LES FORMES SOLIDES DU FER</b> .....                                       | <b>7</b>  |
| <b>I: LES FORMES DU FER DANS LES SOLS</b> .....  | <b>8</b>  |
| 1: LES FORMES NATURELLES « D'OXYDES » DE FER.....  | 8         |
| 1.1: <i>Les oxydes</i> .....   | 9         |
| 1.2: <i>Les oxy-hydroxydes</i> .....   | 10        |
| 1.3: <i>Les oxy-hydroxydes hydratés</i> .....  | 11        |
| 2: LES VOIES DE FORMATION DES « OXYDES » DE FER .....                                    | 11        |
| 2.1: <i>Le fer en solution</i> .....   | 13        |
| 2.2: <i>Les « gels »</i> .....   | 15        |
| 2.3: <i>Les « oxydes » de fer</i> .....  | 16        |
| 2.3.1: <i>La ferrihydrite</i> .....  | 16        |
| 2.3.2: <i>La lépidocrocite</i> .....   | 17        |
| 2.3.3: <i>La goethite</i> .....  | 18        |
| 2.3.4: <i>L'hématite</i> .....   | 19        |
| 2.3.5: <i>La maghémite</i> .....   | 20        |
| 2.3.6 <i>Conclusion</i> .....  | 21        |
| 3: <i>ROLE DES MICROORGANISMES SUR LES TRANSFORMATIONS DU FER</i> .....                  | 21        |
| 3.1: <i>Réduction biologique du fer</i> .....  | 21        |
| 3.2: <i>Oxydation biologique du fer</i> .....  | 22        |
| 4: <i>CAS PARTICULIER: LES SOLS HYDROMORPHES</i> .....                                   | 23        |
| 4.1 <i>Définition de l'hydromorphie</i> .....  | 23        |
| 4.2 <i>Les marqueurs géochimiques de l'hydromorphie</i> .....                            | 24        |
| 4.3 <i>Typologie des sols hydromorphes</i> .....   | 25        |
| 4.4 <i>Minéralogie</i> .....   | 26        |
| <b>II: COMMENT CARACTERISER LES FORMES SOLIDES DU FER</b> .....                          | <b>26</b> |
| 1: <i>PHASE DE SELECTION, DE CONCENTRATION ET DE PRESENTATION DES ECHANTILLONS</i> ..... | 27        |
| 2: <i>LES TECHNIQUES DE DISSOLUTION SELECTIVES)</i> .....                                | 28        |
| 2.1: <i>Spécificité et sélectivité</i> .....   | 29        |
| 2.2: <i>Les réactifs chimiques</i> .....   | 30        |
| 2.2.1: <i>Le citrate-bicarbonate-dithionite</i> .....                                    | 30        |
| 2.2.2: <i>Le citrate-bicarbonate</i> .....   | 31        |
| 2.2.3: <i>Le réactif acide oxalique-oxalate d'ammonium</i> .....                         | 32        |
| 2.2.4: <i>L'EDTA</i> .....   | 33        |
| 2.2.5: <i>Le pyrophosphate</i> .....   | 34        |
| 2.2.6: <i>Le tétraborate et le tampon carbonate-bicarbonate</i> .....                    | 34        |
| 3: <i>LES METHODES PHYSIQUES</i> .....   | 35        |
| 3.1: <i>La diffraction des rayons X</i> .....  | 35        |
| 3.2: <i>La diffraction différentielle des rayons X (DXRD)</i> .....                      | 36        |
| 3.3: <i>Les autres méthodes</i> .....  | 36        |
| 4: <i>LES TECHNIQUES D'OBSERVATION</i> .....   | 37        |
| 4.1: <i>La microscopie électronique</i> .....  | 37        |
| 4.2: <i>La microscopie optique</i> .....   | 38        |
| <b>III: CADRE GENERAL DE L'ETUDE</b> .....   | <b>38</b> |
| 1: <i>CONTEXTE PEDOLOGIQUE ET HYDRIQUE</i> .....   | 39        |
| 2: <i>LA DYNAMIQUE DU FER EN SOLUTION</i> .....  | 39        |
| 3: <i>NOS OBJECTIFS</i> .....  | 42        |

|   |           |
|---|-----------|
| <b>DEUXIEME PARTIE: MATERIEL ET METHODES</b> .....                            | <b>43</b> |
| <b>CHAPITRE II: MATERIEL</b> .....  | <b>45</b> |
| <b>I. LES ECHANTILLONS DE SYNTHESE</b> .....                                  | <b>45</b> |
| 1: LA GOETHITE.....   | 46        |
| 2: L'HEMATITE .....   | 47        |
| 3: LA LEPIDOCROCITE .....   | 47        |
| 4: LA FERRIHYDRITE .....  | 48        |
| <b>II: LE MILIEU NATUREL - CHOIX DES ECHANTILLONS</b> .....                   | <b>48</b> |
| 1: CADRE GENERAL REGIONAL.....  | 48        |
| 2: LES SOLS PRESENTS SUR LE VERSANT .....                                     | 50        |
| 2.1: <i>Le système sols bien drainés/ sols hydromorphes et dégradés</i> ..... | 51        |
| 2.2: <i>le système colluvio-alluvial</i> .....                                | 51        |
| 3: LES SITES DE PRELEVEMENT - CHOIX DES ECHANTILLONS .....                    | 51        |
| 3.1: <i>Description du profil principal - Fosse A</i> .....                   | 53        |
| 3.1.1: L'arène sablo-argileuse réductique, IICGo .....                        | 53        |
| a: Description de l'horizon .....   | 53        |
| b: Expressions morphologiques du fer.....                                     | 54        |
| b.1: Matrice homogène bleuâtre de l'arène réductique (AR) .....               | 54        |
| b.2: Les gaines rouille autour des conduits racinaires.....                   | 56        |
| b.3: Le fer diffus dans les poches ocres de l'arène (PO) .....                | 56        |
| 3.1.2: L'horizon structural rédoxique, IISg.....                              | 56        |
| a: Description de l'horizon.....  | 56        |
| b: Expression morphologique du fer.....                                       | 57        |
| b.1: Le fer diffus dans la masse (SO).....                                    | 57        |
| 3.1.3: L'horizon illuvial rédoxique et dégradé, BTgd .....                    | 57        |
| a: Description de l'horizon.....  | 57        |
| b: Expression morphologique du fer .....                                      | 57        |
| b.1: Le fer diffus dans l'horizon rédoxique BTgd (BTO) .....                  | 57        |
| 3.1.4: L'horizon éluvial albique, Ea.....                                     | 58        |
| 3.1.5: L'horizon labouré rédoxique, Lg .....                                  | 58        |
| a: Description de l'horizon.....  | 58        |
| b: Expression morphologique du fer .....                                      | 58        |
| b.1: Revêtements dans l'horizon labouré Lg (LV) .....                         | 58        |
| 3.2: <i>Description des autres sites</i> .....                                | 59        |
| 3.2.1: Fossé de drainage .....  | 59        |
| 3.2.1: Fosse B - horizon pétroferrique FEm .....                              | 59        |
| a: Description .....  | 59        |
| b: Expression morphologique du fer (FE) .....                                 | 60        |
| 3.3: <i>Synthèse</i> .....  | 60        |
| <b>CHAPITRE III: METHODES</b> .....   | <b>63</b> |
| <b>I. PRELEVEMENT ET PREPARATION DES ECHANTILLONS NATURELS</b> .....          | <b>63</b> |
| 1. LES ECHANTILLONS BRUTS.....  | 63        |
| 1.1: <i>Les expressions du fer à caractère oxydé</i> .....                    | 63        |
| 1.2: <i>Les expressions du fer à caractère réduit</i> .....                   | 64        |
| 2: LES ECHANTILLONS A STRUCTURE CONSERVEE.....                                | 65        |
| 2.1: <i>Mode de prélèvement des échantillons au sein du profil</i> .....      | 65        |
| 2.2: <i>Confection des lames minces</i> .....                                 | 66        |
| <b>II: LES METHODES PHYSIQUES</b> .....                                       | <b>66</b> |
| 1: LA DIFFRACTION DES RAYONS X .....  | 66        |
| 1.1: <i>Obtention des diagrammes de rayons X</i> .....                        | 67        |
| 1.1.1: Diffraction en réflexion.....  | 67        |
| 1.1.2: Diffraction en transmission .....                                      | 68        |
| 1.2: <i>Traitement des diagrammes de diffraction X</i> .....                  | 69        |
| 1.2.1: Avantages de la diffraction différentielle des rayons X .....          | 70        |

|  |           |
|--|-----------|
| 1.2.2: Application de la diffraction différentielle des rayons X sur nos échantillons.....       | 70        |
| 2: OBSERVATIONS REALISEES AU MICROSCOPE OPTIQUE POLARISANT .....                                 | 71        |
| 3 OBSERVATIONS REALISEES EN MICROSCOPIE ELECTRONIQUE .....                                       | 71        |
| 3.1: Microscopie électronique à transmission et microdiffraction électronique.....               | 71        |
| 3.2: Microscopie électronique à balayage .....   | 71        |
| 3.2.1: Images en électrons secondaires.....  | 72        |
| 3.2.2: Images en électrons rétro-diffusés et microsonde électronique.....                        | 72        |
| 4: MESURE DE LA SURFACE SPECIFIQUE .....   | 72        |
| <b>III: LES METHODES CHIMIQUES .....</b>   | <b>72</b> |
| 1: DETERMINATION DE LA COMPOSITION CHIMIQUE DES ECHANTILLONS.....                                | 73        |
| 1.1: Les analyses chimiques totales.....   | 73        |
| 1.2: Dosage du carbone et de l'azote.....  | 73        |
| 1.3: Analyse des solutions obtenues après extraction.....  | 74        |
| 2: UTILISATION DES REACTIFS CHIMIQUES D'EXTRACTION EN CINETIQUE.....                             | 74        |
| 2.1: Le réactif Citrate-Bicarbonate (CB).....  | 74        |
| 2.1.1: à température ambiante.....   | 74        |
| a. Réactif CB appliqué sur les échantillons oxydés.....  | 75        |
| b. Réactif CB appliqué sur les échantillons réduits.....   | 75        |
| 2.1.2: à 80°C.....   | 76        |
| 2.2: Réactif EDTA.....   | 77        |
| 2.3: Réactif CBD.....  | 77        |
| 3: UTILISATION PONCTUELLE DE CERTAINS REACTIFS D'EXTRACTION.....                                 | 77        |
| 3.1: CBD à 80°C.....   | 78        |
| 3.2: Oxalate.....  | 78        |
| 3.3: Le pyrophosphate de sodium.....   | 78        |
| 3.4: Le tétraborate.....   | 79        |
| 3.5: Tampon carbonate-bicarbonate.....   | 79        |
| 4: LES DISSOLUTIONS SELECTIVES EFFECTUEES SUR LES LAMES MINCES NON COUVERTES .....               | 79        |
| <br>   |           |
| <b><u>TROISIEME PARTIE: CARACTERISATION DES FORMES DU FER SYNTHETIQUES ET NATURELS... 81</u></b> |           |
| <b>CHAPITRE IV: CARACTERISATION CHIMIQUE ET MINERALOGIQUE DES ECHANTILLONS..... 83</b>           |           |
| <b>I. LES ECHANTILLONS DE SYNTHESE..... 83</b>   |           |
| 1: IDENTIFICATION ET CARACTERISTIQUES DES « OXYDES » DE SYNTHESE.....                            | 83        |
| 1.1: La goethite.....  | 83        |
| 1.2: L'hématite.....   | 85        |
| 1.3: La lépidocrocite.....   | 87        |
| 1.4: La ferrihydrite.....  | 88        |
| 2: CONCLUSION.....   | 88        |
| <b>II. LES ECHANTILLONS NATURELS..... 90</b>   |           |
| 1: COMPOSITION DES ECHANTILLONS BRUTS.....   | 90        |
| 1.1: Composition minéralogique des échantillons oxydés.....                                      | 90        |
| 1.2: Identification des phases minérales présentes dans l'échantillon AR.....                    | 92        |
| 1.2.1: Représentativité des échantillons ARO2 et ARN2.....                                       | 92        |
| 1.2.2: Analyse des spectres de diffraction des échantillons ARO2 et ARN2.....                    | 92        |
| 1.2.3: Diffraction différentielle entre les échantillons ARO2 et ARN2.....                       | 93        |
| 1.3: Autres caractéristiques.....  | 93        |
| 2: CONCLUSION.....   | 95        |
| <br>   |           |
| <b>CHAPITRE V: CARACTERISATION MICROMORPHOLOGIQUE..... 97</b>                                    |           |
| <b>I: DESCRIPTION GENERALE DES LAMES MINCES..... 97</b>  |           |



|  |            |
|--|------------|
| 1: L'ARENE SABLO-ARGILEUSE, IICGO.....   | 97         |
| 1.1: Description micromorphologique de l'horizon.....  | 97         |
| 1.2: Expressions morphologiques du fer.....  | 98         |
| 1.2.1: Arène réductique à matrice bleuâtre.....  | 98         |
| a: Imprégnations fines en bordure de la porosité racinaire et héritée, AR-HRB.....           | 98         |
| b: Gaines rouille localisées autour de conduits racinaires, AR-GRB.....                      | 99         |
| 1.2.2: Arène réductique à matrice blanchâtre.....  | 99         |
| Gaines rouille localisées autour de conduits racinaires, AR-GRG.....                         | 99         |
| 1.2.3: Les poches ocres.....   | 104        |
| a: Le fer diffus dans la masse, PO-FD.....   | 104        |
| b: Les gaines rouille associées aux conduits racinaires, PO-GR.....                          | 104        |
| 1.2.4: Bilan des différentes expressions du fer identifiées dans l'arène IICGo.....          | 105        |
| 2: L'HORIZON STRUCTURAL REDOXIQUE, IISG.....   | 106        |
| 2.1: Description micromorphologique de l'horizon.....  | 106        |
| 2.2: Expressions morphologiques du fer.....  | 108        |
| 2.2.1: Fer diffus dans la masse, S-FD.....   | 108        |
| 3: L'HORIZON ILLUVIAL REDOXIQUE ET DEGRADE, BTGD.....  | 108        |
| 3.1: Description micromorphologique de l'horizon.....  | 108        |
| 3.2: Expressions morphologiques du fer.....  | 109        |
| 3.2.1: Fer diffus dans la masse, BT-FD.....  | 109        |
| 4: L'HORIZON ELUVIAL ALBIQUE, EA.....  | 109        |
| 5: L'HORIZON ORGANO-MINERAL REDOXIQUE, LG.....   | 109        |
| 5.1: Description micromorphologique de l'horizon.....  | 109        |
| 5.2: Expressions morphologiques du fer.....  | 112        |
| 5.2.1: Les quasi et hypo-revêtements, L-QHR.....   | 112        |
| 5.2.2: le fer diffus dans la masse, L-FD.....  | 112        |
| 5.2.3: Les structures en éventail, L-EV.....   | 112        |
| 6: L'HORIZON FEM.....  | 113        |
| 6.1: Description micromorphologique de l'horizon.....  | 113        |
| 6.2: Expressions morphologiques du fer.....  | 113        |
| 6.2.1: Le fer diffus dans la masse, FE-FD.....   | 113        |
| a: Les taches isolées millimétriques.....  | 114        |
| b: Les taches centimétriques.....  | 114        |
| 6.2.2: Les revêtements noirs, FE-RN.....   | 115        |
| 6.2.3: Les structures en éventail, FE-EV.....  | 115        |
| 7: SYNTHESE DES DIFFERENTES EXPRESSIONS DU FER REPARTIES SUR LE PROFIL.....                  | 115        |
| <b>II: TRAIT PARTICULIER: LES STRUCTURES EN EVENTAIL.....</b>                                | <b>117</b> |
| 1: ANALYSES MORPHOLOGIQUE ET CHIMIQUE DES STRUCTURES EN EVENTAIL ISSUES DE L'HORIZON LG..... | 117        |
| 1.1: Au microscope optique.....  | 117        |
| 1.1.1: Description générale des structures en éventail.....                                  | 117        |
| 1.1.2: Description des éléments « en virgule ».....  | 121        |
| 1.2: Analyses chimiques à la microsonde électronique.....                                    | 121        |
| 1.3: Observations obtenues en électrons rétro-diffusés.....                                  | 124        |
| 1.3.1: Description des structures en éventail (s.l.).....                                    | 124        |
| a: Identifications d'anneaux.....  | 124        |
| b: Détail des structures en éventail (s.s.).....   | 126        |
| 1.3.2: Autre trait particulier.....  | 126        |
| 1.4: Synthèse des observations sur lames minces.....   | 127        |
| 1.5: Au microscope électronique à balayage.....  | 128        |
| 1.5.1: Morphologie générale.....   | 128        |
| a: Les formes simples.....   | 128        |
| b: Les formes composées.....   | 130        |
| 1.5.2: Détail des deux types de structure.....   | 132        |
| a: Détail de la structure en circonvolution.....   | 132        |
| a.1: Morphologie externe des structures en circonvolution.....                               | 132        |
| a.2: Morphologie interne des structures en circonvolution.....                               | 132        |
| b: Détail de la structure en faisceau.....   | 138        |
| c: Contact entre les structures en faisceau et en circonvolution.....                        | 138        |
| 1.5.3: Présence de bactéries.....  | 140        |
| 1.5.4: Bilan des structures en éventail (s.l.) observées au MEB.....                         | 140        |

|   |     |
|---|-----|
| 2: INTERPRETATIONS DES OBSERVATIONS OBTENUES SUR LES STRUCTURES EN EVENTAIL (S.L.) DE L'HORIZON Lg .....            | 141 |
| 2.1: Relations entre les images en microscopie optique et au MEB (images 2D/3D) .....                               | 141 |
| 2.2: Hypothèses sur l'origine des structures en éventail (s.l.) .....   | 142 |
| 2.2.1: Nature des éléments en virgule .....   | 142 |
| 2.2.2: Schéma de formation des structures en éventail (s.l.) .....  | 143 |
| 3: ANALYSES MORPHOLOGIQUE ET CHIMIQUE D'AUTRES EXEMPLES DE STRUCTURES EN EVENTAIL (S.L.) .....                      | 145 |
| 3.1: Dans le grison (FEm) .....   | 145 |
| 3.1.1: Au microscope optique .....  | 145 |
| a: Description .....  | 145 |
| b: Comparaison avec les structures en éventail de l'horizon Lg .....  | 149 |
| 3.2.1: Analyse chimique à la microsonde électronique .....  | 149 |
| 3.2: Dans les horizons BTgd et IISg .....   | 152 |
| 3.3: Bilan des structures en éventail identifiées dans la parcelle .....  | 153 |
| 3.4: Site de Fougères .....   | 156 |
| 3.4.1: Description du site .....  | 156 |
| 3.4.2: Au microscope optique .....  | 157 |
| 3.4.3: Au microscope électronique à balayage .....  | 157 |
| a: Caractéristiques morphologiques générales des structures en éventail (s.l.) .....                                | 157 |
| a.1: Les formes simples .....   | 158 |
| a.2: Les formes composées .....   | 158 |
| $\alpha$ : Jonction entre deux bandes de faisceaux rectilignes .....  | 160 |
| $\beta$ : Zone de contact entre les différentes structures .....  | 160 |
| b: Arguments en faveur d'une origine biologique .....   | 162 |
| 3.4.4: Bilan des structures en éventail identifiées sur le site de Fougères .....                                   | 163 |
| 3.5: Site de Pologne .....  | 164 |
| 3.5.1: Description du site .....  | 164 |
| 3.5.2: Au microscope optique .....  | 164 |
| 3.5.3: Observations obtenues en électrons rétrodiffusés .....   | 165 |
| 3.5.4: Bilan des structures en éventail (s.l.) localisées dans les nodules phosphatés et nouvelles hypothèses ..... | 166 |
| 4: FORMATION - EVOLUTION DES STRUCTURES EN EVENTAIL (S.L.) .....  | 169 |
| 4.1: Schéma de l'évolution des structures en éventail .....   | 169 |
| 4.2: Influence du milieu .....  | 169 |

## CHAPITRE VI: CARACTERISATION DES FORMES DU FER PAR DES TECHNIQUES DE DISSOLUTION SELECTIVE .....

173

### I. MODE DE REPRESENTATION DES RESULTATS .....

173

### II. CINETIQUES D'EXTRACTION PAR LE REACTIF CITRATE-BICARBONATE .....

174

#### 1: CB APPLIQUE A 20°C .....

174

##### 1.1: Les échantillons de synthèse .....

174

##### 1.2: Les échantillons naturels .....

175

###### 1.2.1: Les échantillons réduits prélevés dans l'arène sablo-argileuse .....

175

###### 1.2.2: Les échantillons oxydés prélevés dans l'arène sablo-argileuse .....

176

###### 1.2.3: Les échantillons prélevés dans l'horizon d'altération et les horizons limoneux .....

177

###### 1.2.4: L'horizon FEm .....

177

###### 1.2.5: Comparaison de deux cinétiques menées sur un même échantillon .....

178

###### a: Cinétiques menées sur les échantillons GRB et GRG .....

179

###### b: Cinétiques menées sur les échantillons SO et FE .....

180

##### 1.3: Taux de mise en solution du fer .....

180

###### 1.3.1: Les échantillons de synthèse .....

181

###### 1.3.2: Les échantillons naturels .....

182

###### a: Les échantillons réduits .....

182

###### b: Les échantillons oxydés .....

183

#### 2: CB APPLIQUE A 80°C .....

183

### III: LES AUTRES REACTIFS .....

185

#### 1: LES REACTIFS UTILISES EN CINETIQUE .....

185

##### 1.1: CBD à 20°C .....

185

###### 1.1.1: Cinétique d'extraction .....

185

|   |            |
|---|------------|
| 1.1.2: Taux de mise en solution.....  | 186        |
| 1.2: CBD à 4°C.....   | 186        |
| 1.2.1: Cinétiques d'extraction .....  | 186        |
| 1.2.2: Taux de mise en solution.....  | 187        |
| 1.3: EDTA.....  | 188        |
| 1.3.1: Cinétique d'extraction.....  | 188        |
| 1.3.2: Taux de mise en solution.....  | 188        |
| 2: LES REACTIFS UTILISES « PONCTUELLEMENT ».....  | 190        |
| <b>IV: CONTROLE MINERALOGIQUE PAR DIFFRACTION DIFFERENTIELLE DES RAYONS X (DXRD)</b>            | <b>190</b> |
| <b>V: LA DISSOLUTION DIFFERENTIELLE CBD-CB</b> .....  | <b>192</b> |
| 1: ORIGINE DE L'INVERSION DE PENTE .....  | 192        |
| 2: PARAMETRES INFLUENÇANT L'INVERSION DE PENTE .....  | 195        |
| <b>VI. CONCLUSION</b> .....   | <b>197</b> |
| <br>  |            |
| <b><u>QUATRIEME PARTIE: INTERPRETATIONS GENERALES</u></b> .....                                 | <b>201</b> |
| <b>CHAPITRE VII: CALIBRATION DU REACTIF CB</b> .....  | <b>203</b> |
| <b>I: LES ECHANTILLONS DE SYNTHESE</b> .....  | <b>203</b> |
| <b>II: LES ECHANTILLONS NATURELS</b> .....  | <b>205</b> |
| 1: LES ECHANTILLONS A CARACTERES REDOXIQUES.....  | 205        |
| 1.1: Les échantillons dont les teneurs sont supérieures à 10%.....                              | 205        |
| 1.2: Les échantillons dont les teneurs sont inférieures à 10%.....                              | 205        |
| 1.3: Contrôle des espèces mises en solution par la diffraction différentielle des rayons X..... | 206        |
| 1.4: Conclusion.....  | 206        |
| 2: INFLUENCE DES CONDITIONS REDUCTRICES DU MILIEU.....  | 207        |
| 3: ROLE DE LA TEMPERATURE.....  | 208        |
| 4: CONCLUSION.....  | 209        |
| <b>III: COMPARAISON AVEC D'AUTRES REACTIFS</b> .....  | <b>210</b> |
| 1: COMPORTEMENT DES DIFFERENTS REACTIFS .....   | 210        |
| 2: COMPORTEMENT DU REACTIF EDTA VIS A VIS DU REACTIF CB .....                                   | 211        |
| 2.1: Comparaison des cinétiques.....  | 211        |
| 2.2: Mécanismes de mise en solution.....  | 212        |
| 2.3: DDRX menée sur les échantillons traités avec les réactifs CB et EDTA.....                  | 213        |
| 2.4: Conclusion.....  | 214        |
| 3: REGARD CRITIQUE SUR L'UTILISATION DES REACTIFS D'EXTRACTION SELECTIVE .....                  | 215        |
| <b>IV: CONCLUSION</b> .....   | <b>216</b> |
| <br>  |            |
| <b>CHAPITRE VIII: COMPARTIMENTATION DES FORMES DU FER</b> .....                                 | <b>219</b> |
| <b>I. COMPARTIMENTATION DES FORMES DU FER A L'ECHELLE DU PROFIL</b> .....                       | <b>219</b> |
| 1: L'ARENE SABLO-ARGILEUSE REDUCTIQUE, IICGO.....   | 219        |
| 1.1: L'arène à matrice bleuâtre.....  | 219        |
| 1.2: L'arène à matrice blanchâtre.....  | 220        |
| 1.3: Les poches ocres.....  | 221        |
| 1.4: Conclusion.....  | 221        |
| 2: L'HORIZON STRUCTURAL REDOXIQUE, IISG ET L'HORIZON ILLUVIAL REDOXIQUE, BTGD .....             | 222        |
| 3: L'HORIZON LABOURE REDOXIQUE, LG.....   | 223        |
| 4: L'HORIZON PETROFERRIQUE FEM.....   | 223        |

|  |            |
|--|------------|
| 5: CONCLUSION .....  | 223        |
| <b>II. RELATION ENTRE LA DYNAMIQUE SAISONNIERE DU FER ET LES FORMES SOLIDES.....</b> | <b>224</b> |
| <b>III. CONCLUSION .....</b>   | <b>228</b> |
| <br>   |            |
| <b>CONCLUSIONS GENERALES.....</b>  | <b>231</b> |
| BIBLIOGRAPHIE .....  | 237        |
| ANNEXES .....  | 251        |
| LISTE DES FIGURES .....  | 267        |
| LISTE DES TABLEAUX .....   | 268        |
| LISTE DES PHOTOS .....   | 269        |

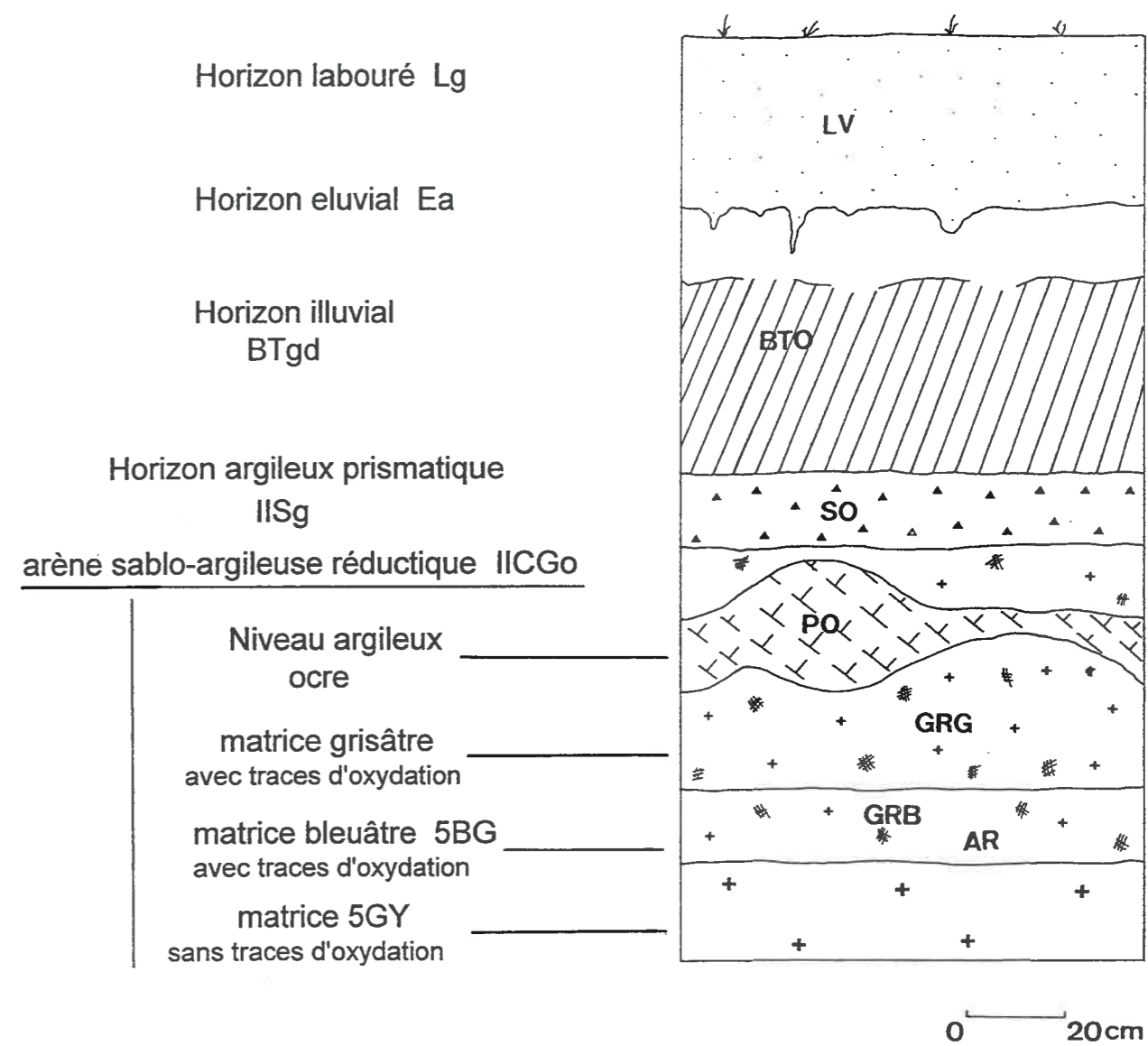


Figure II.4: Schéma du profil - fosse A

## ABSTRACT

In hydromorphic soils, alternating iron mobilizations and immobilizations induce particular segregation and redistribution of iron in soils. The aim of this study is to characterize these iron forms and to relate them with the iron dynamics in soil solutions.

Samples came from a soil catena in Brittany (Quintin - Côtes d'Armor - France). The protocole used combines geochemical, mineralogical and micromorphological approaches of the iron forms. The in situ redox conditions are carefully preserved during the handling and analysis of the samples.

The citrate-bicarbonate reagent (CB), calibrated with synthetic and natural materials, measures the « Fe available without reduction » in the samples. This FeCB fraction comprises three parts: Fe(II)-Fe(III) hydroxy-complexes (FeCB1); organo-metallic complexes (FeCB2) and ferric « gels » (FeCB3). In the preserved initial redox conditions, a combinaison of selective extractions by CB, DCB (dithionite-CB) and EDTA in kinetical mode and the differential X-ray diffraction (DXRD) allows to identify the different fractions of the iron forms in hydromorphic environments.

From the bottom to the top of the profil, the iron forms are: the rusty coatings around root pores from the bluish and the greyish gleyey saprolite; the blue matrix from the bluish saprolite; the ochrous pouches or the diffuse Fe mass at the top of the saprolite; the diffuse Fe mottles in the matrix of the structural redoxic horizon and the illuvial degraded horizon; the purple coatings of the organo-mineral horizon corresponding to fan shapes of biological precipitation of iron; the diffuse Fe mottles of the petroferic horizon. A FeCB fraction was determinated in these all cases.

A model of the iron oxide formation in hydromorphic soils under temperate climate is proposed. It combines reductive dissolutions, precipitations and solid phase recrystallizations. The constitution and the size of the CB compartment vary from one sample to another and depend on Fe(II) inputs in the system, the organic matter amounts and the velocity of the FeCB - « well crystallized Fe oxide » transformation wich can be influenced by oxygen diffusion in the milieu. If oxidation occurs in an unsaturated zone, the oxygen diffusion and the FeCB fraction break down will be rapid. Symmetrically, if oxydation occurs in a saturated zone, the oxygen diffusion and the FeCB fraction break down will be slower. The first behaviour corresponds to the ochrous pouches of the saprolite and the diffuse iron mass of the structural and illuvial degraded horizons. The second one corresponds to the rusty coatings and the blue matrix of the saprolite.

This study shows that the FeCB fraction plays a major role in the dynamics of iron hydromorphic soils.

Key words: Iron - hydromorphic soils - redox conditions - chemical selective extractions.

## RESUME

Les sols hydromorphes sont le siège de l'alternance de phases de mobilisation et d'immobilisation du fer qui conduit à la redistribution et à la formation de ségrégations particulières de cet élément. L'objectif de ce travail est de caractériser les formes solides du fer présentes au sein de différents horizons et d'établir les relations entre ces mêmes formes et le comportement du fer en solution.

Les différentes expressions du fer sont prélevées dans plusieurs horizons de sols hydromorphes, développés au sein d'une même séquence sous climat tempéré (Quintin - Côtes d'Armor). Le protocole proposé s'appuie sur une caractérisation géochimique, minéralogique et micromorphologique des formes du fer en préservant autant que possible les conditions d'oxydo-réduction initiales.

D'un point de vue méthodologique, l'utilisation du réactif citrate-bicarbonate (CB), calibré à partir d'échantillons synthétiques et naturels, permet de définir un compartiment du fer « disponible sans réduction », constitué de trois sous-compartiments, des complexes mixtes hydroxylés de Fe(II) et Fe(III) (FeCB1), des complexes organo-métalliques (FeCB2) et des gels ferriques (FeCB3). Une compartimentation des formes du fer dans les milieux hydromorphes est rendue possible par l'utilisation en cinétique des réactifs CB, CBD et EDTA, la conservation des conditions redox initiales des échantillons naturels et la diffraction différentielle des rayons X.

Dans le milieu naturel, les expressions du fer étudiées de la base vers le sommet du profil sont: des gaines rouille localisées autour des conduits racinaires dans l'arène à matrice bleuâtre et à matrice blanchâtre, la matrice bleuâtre elle-même, les poches ocre de fer diffus localisées au sommet de l'arène, du fer diffus dans l'horizon structural rédoxique et dans l'horizon illuvial dégradé, des revêtements lie de vin dans l'horizon organo-minéral qui correspondent à des précipitations biologiques du fer et se présentent en microscopie sous forme de structure en éventail, et enfin, du fer diffus dans l'horizon péroferrique FEm. Le compartiment « fer extractible par le CB » (FeCB) est mesuré dans chacune de ces expressions.

Un schéma de formation des « oxydes » de fer dans les sols hydromorphes de milieu tempéré est alors proposé. Il combine des réactions de dissolution réductrice, de précipitation oxydative et de recristallisation en phase solide. La constitution et la taille du compartiment FeCB varient en fonction de chaque échantillon selon l'apport de Fe(II) au système, la quantité de matière organique et la vitesse de transformation du FeCB en « oxydes » de fer cristallisés. Celle-ci peut être influencée par la vitesse de diffusion de l'oxygène dans le milieu. Si l'oxydation a lieu en milieu non saturé en eau, la diffusion de l'oxygène et la destruction du compartiment FeCB seront rapides. Symétriquement, si l'oxydation a lieu en milieu saturé en eau, la diffusion de l'oxygène sera plus lente et la destruction du compartiment également. Le premier cas correspond aux poches ocre et au fer diffus dans l'horizon structural rédoxique et illuvial dégradé, et le second à l'arène réductrice bleuâtre et aux gaines rouille. Le compartiment FeCB joue donc un rôle majeur dans la dynamique du fer dans les sols hydromorphes.

Mots clés: fer, sols hydromorphes, oxydo-réduction, extractions sélectives.