

# Etude du phénomène de ferrolyse par voie expérimentale

## *Production d'acidité d'échange et mise en évidence du rôle catalytique des minéraux argileux*

P. ESPIAU (1), G. PEDRO (2)

avec la collaboration technique de Mme M. PIOCH (1)

### SOMMAIRE

*L'expérience qui a été réalisée s'est limitée à reproduire la deuxième phase du phénomène de ferrolyse, c'est-à-dire la phase minérale due à l'oxydation du fer ferreux. Les argiles exercent un effet catalytique. Il est plus marqué avec la montmorillonite que pour la kaolinite. Corrélativement, la production d'acidité d'échange est plus importante avec la smectite, mais elle est également très nette dans le cas de la kaolinite.*

*Il est bon d'ajouter toutefois que, dans le milieu naturel, les conditions réductrices nécessaires à la mise en œuvre de la première phase ne semblent pouvoir prendre naissance que grâce à l'intervention de processus biochimiques.*

### I. INTRODUCTION. PRODUCTION D'ACIDITÉ « MINÉRALE » DANS LES SOLS ET NOTION DE FERROLYSE

L'acidité d'échange est constituée essentiellement de protons et d'aluminium échangeables. L'apparition du premier de ces deux constituants précède nécessairement celle du second : les protons diffusent alors dans le réseau des minéraux argileux et déplacent l'aluminium qui passe dans la phase échangeable (Laudelout et Eckmann, 1958). Le processus le plus classique attribué aux protons une origine biologique. Il a été très bien décrit par Delecour *et al.* (1974). Mais, d'un autre côté, un tel phénomène apparaît aussi dans des sols où la présence d'acides organiques ne semble pas devoir intervenir. Brinkmann (1970), qui a été un des premiers à prendre conscience de cet état de choses, a dénommé « ferrolyse » le type d'altération lié à la production de protons engendrés lors des cycles de réduction et d'oxydation du fer. En effet, cet auteur insiste notamment sur la destruction de la C.E.C., à la suite de réactions d'échange mettant en jeu le fer, au sein d'horizons soumis à des alternances saisonnières de réduction et d'oxydation : durant la phase anaérobie, le fer réduit et solubilisé déplacerait les cations échangeables qui sont lessivés ; sa réoxydation conduirait ensuite à la production de protons qui diffusent dans la couche octaédrique des minéraux et libèrent de l'aluminium, lequel passe à son tour en position échangeable (3).

Si l'on veut maintenant rentrer un peu plus dans le détail des phénomènes, on est amené à envisager la ferrolyse de la manière suivante :

(1) Centre d'Etudes Phytosociologiques et Ecologiques L. Emberger, B.P. 5051, 34033 Montpellier Cedex.

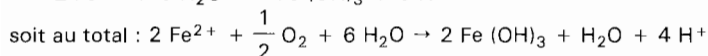
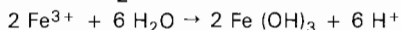
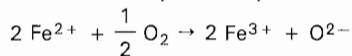
(2) Laboratoire des Sols, C.N.R.A. 78000 Versailles.

(3) Il faut signaler qu'une autre possibilité de production de protons a été proposée par Chaussidon et Pédro (1979), liée à l'ultradessiccation (« xérolyse »).

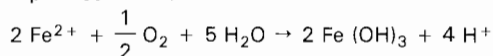
— Pendant la période hydromorphe, il y aurait réduction et solubilisation du fer, soit sous l'action de substances réductrices et souvent également acides produites par les micro-organismes, soit par une action directe des bactéries, le fer jouant alors le rôle d'accepteur d'électrons. Le fer réduit et solubilisé percolerait plus ou moins lentement dans le sol et serait ainsi adsorbé par les constituants argileux (1).

— Au cours de la phase d'aération, il se produirait ensuite une réoxydation de  $\text{Fe}^{2+}$  en  $\text{Fe}^{3+}$ , avec hydrolyse presque simultanée de celui-ci, la réaction d'oxydation pouvant être **catalysée** par la smectite, comme cela a été montré par Gerstl et Banin (1980).

Cette seconde phase du processus peut être schématisée par les réactions suivantes :



qu'on peut écrire finalement :



Les protons ainsi fournis pourraient après diffusion au sein des argiles provoquer leur aluminisation.

C'est pour vérifier l'efficacité d'un tel processus sur le plan de la production d'aluminium échangeable et accessoirement pour tester le rôle catalytique des argiles qu'une étude expérimentale a été réalisée. En fait, le modèle de laboratoire retenu ne s'attache à reproduire que la **seconde phase** du processus de ferrolyse, c'est-à-dire la partie qui, à proprement parler, constitue la « *voie minérale* » de dégradation des minéraux. La première phase du processus, c'est-à-dire la réduction du fer, ne peut comme nous le verrons plus loin, se concevoir aisément sans l'intervention d'un mécanisme biochimique.

Quoi qu'il en soit, cette étude a abouti à un certain nombre de résultats qui vont être maintenant présentés et analysés.

## II. MODALITÉS EXPÉRIMENTALES

Au niveau expérimental, le problème consistait à vérifier le rôle de la ferrolyse dans la production d'acidité d'échange, et cela dans des conditions qui ne s'éloignent pas trop de celles caractérisant les situations naturelles. De ce fait, on a été amené, à partir d'une argile saturée par un cation basique, à procéder à des échanges en présence d'un **réactif ferreux** dont la concentration en  $\text{Fe}^{2+}$  est assez voisine de celles rencontrées dans les sols. Ces préoccupations ont conduit à soumettre chaque prise d'essai à des traitements **répétitifs**, afin de pouvoir en déceler l'effet cumulatif.

### 1. DESCRIPTION DU PROTOCOLE EXPÉRIMENTAL

Le protocole expérimental est constitué de plusieurs types d'essais (tableau I).

a) L'expérience de base consiste à appliquer à une smectite saturée en  $\text{Ca}^{2+}$  (2) des traitements successifs par une solution  $10^{-3}\text{M}$  de lactate de fer ferreux. L'anion lactate a été choisi pour diverses raisons : facilité de trouver le sel dans le commerce — bonne solubilité du sel ferreux et solubilité du lactate de Ca supérieure à celle du lactate ferreux — enfin, et ce n'est pas la moindre raison, présence d'acide lactique parmi les acides hydrosolubles du sol (Bruckert, 1980).

(1) Signalons que ce phénomène d'adsorption a été récemment mis en évidence avec netteté par J.-F. Vizier (1982).

(2) La smectite est une montmorillonite Wyoming d'abord purifiée par sédimentations successives puis rendue calcique par échanges avec  $\text{CaCl}_2$  et enfin lavée jusqu'à disparition de  $\text{Cl}^-$  au test  $\text{AgNO}_3$ . Sa C.E.C. est de 85 meq/100 g (dosée par le Service d'Analyses du C.E.P.E.).

TABLEAU 1. — *Présentation générale des essais.**General presentation of experiments.*

Minéral	Montmorillonite Wyoming - Ca	Montmorillonite Wyoming - Ca	Montmorillonite Wyoming naturelle	Kaolinite Ca
Réactif	Eau	Lactate de fer ferreux $10^{-3}M$ (pH 4,8 - 4,9)		
Traitement	Alternance ( contact avec le réactif 1 à 2 jours ) ( dessiccation à l'air libre 12 jours			

Des prises d'essai d'un gramme d'argile sont traitées par agitation dans des tubes à centrifuger de 50 ml, avec 25 ml de solution  $10^{-3}M$  de lactate de fer ferreux correspondant à 50 meq en  $Fe^{2+}$  ou à 1,4 mg de  $Fe^{2+}$ . L'agitation, qui dure de 24 à 48 heures, est suivie d'une centrifugation. Les tubes sont pesés avant et après traitement. Cette détermination est nécessaire pour calculer le fer retenu. Puis les tubes sont abandonnés à l'air libre jusqu'au traitement suivant, c'est-à-dire pendant une douzaine de jours.

Plusieurs déterminations sont alors effectuées sur le surnageant :

- mesure du pH;
- dosage de Ca par absorption atomique;
- dosage de Fe ( $Fe^{2+}$  et  $Fe^{3+}$ ) :  $Fe^{2+}$  est dosé par colorimétrie avec l'orthophénantroline. Le fer total est déterminé de la même façon après réduction par l'hydroquinone de  $Fe^{3+}$ , et aussi par absorption atomique.

b) Des expériences parallèles et semblables sont menées sur la montmorillonite Wyoming naturelle (1), ainsi que sur une kaolinite Ca (2).

c) On traite aussi de la même façon mais avec l'eau pure, un échantillon de montmorillonite Wyoming-Ca. Cet essai a pour but d'essayer de discerner l'effet des alternances humectation-dessiccation dans les conditions de l'expérience.

d) Enfin, au cours de chaque essai, on agite également 25 ml de réactif **seul**, ceci de manière à déterminer la quantité de fer qui peut évoluer par simple oxydation **en solution**.

Trois répétitions sont effectuées pour chaque essai, soit pour étudier les effets des traitements à des stades différents, soit en vue d'analyses différentes (extractions sélectives et analyse totale). Ainsi, l'expérience a été interrompue après le 14<sup>e</sup> traitement pour une série complète de tubes, tandis que dans le cas des deux autres elle a été poursuivie jusqu'au 18<sup>e</sup> traitement.

(1) Non purifiée et non saturée en  $Ca^{2+}$  partiellement sodique à l'état naturel.

(2) Kaolinite de Caroline purifiée et saturée en  $Ca^{2+}$  dans les mêmes conditions que la montmorillonite de Wyoming. Sa C.E.C. est de 4,95 méq/100 g.

## 2. COMPLÉMENTS EXPÉRIMENTAUX

Le protocole étant fixé, quelques points apparemment de détail méritent d'être précisés :

— le protocole retracé précédemment indique une durée d'agitation de 24 à 48 heures. Le temps le plus court (24 heures) a été appliqué en début d'expérience, mais les difficultés de remise en suspension ont nécessité de doubler ce temps.

— d'un autre côté, la centrifugation a posé quelques problèmes. Pour les capacités des tubes utilisés, les centrifugeuses disponibles ne permettaient pas d'obtenir des surnageants totalement exempts de particules d'argiles. Ils présentaient un très léger louche, surtout avec les smectites. Aussi, avant d'effectuer les analyses, a-t-il toujours été nécessaire de procéder à une centrifugation supplémentaire à grande vitesse (super centrifugation), mais la faible capacité des tubes utilisés dans ce cas a obligé à opérer en plusieurs fois pour chaque échantillon. L'impossibilité de pouvoir centrifuger à grande vitesse les tubes contenant les prises d'essais d'argiles, et l'ensemble des manipulations pour y pallier ont occasionné des pertes de minéral assez faibles à chaque fois, mais excluant tout bilan exact en fin d'expérience. Par ailleurs, ces difficultés se sont également répétées sur la phase de dessiccation. Pour favoriser celle-ci après centrifugation, la « pâte » d'argile a été étalée sur la surface interne du tube maintenu ensuite ouvert dans une position presque horizontale.

## III. PRÉSENTATION DES RÉSULTATS

Les résultats rapportés ici concernent, d'un côté, l'analyse des solutions **après chaque traitement** et, d'un autre, les analyses effectuées sur les argiles, soit après 14 traitements, soit en fin d'expérience.

### 1. ANALYSE DES SOLUTIONS EFFECTUÉES APRÈS CHAQUE TRAITEMENT

Elles concernent le pH, le calcium échangé et exporté, le fer retenu. Les résultats obtenus avec la smectite-Ca et la kaolinite-Ca sont rassemblés dans le tableau II.

#### a) Evolution du pH

La valeur du pH de la solution séparée par centrifugation décroît assez rapidement au cours des cinq à six premiers traitements. Elle se maintient ensuite aux alentours de 5,60 pour la solution concernant la smectite et de 4,50 à 4,60 pour celle provenant du traitement de la kaolinite. Toutefois, on observe des oscillations qui sont nettement plus importantes dans le cas de la montmorillonite. Celles-ci sont probablement dues aux difficultés de centrifugation (décantation plus ou moins incomplète), à la dessiccation plus ou moins poussée et enfin aux difficultés de remise en suspension ; mais il est assez difficile de discerner l'importance de chacun de ces paramètres. Le pH des solutions agitées seules passe de 4,8 - 4,9 à 4,5 - 4,6. En fin d'expérience (18 traitements), la montmorillonite agitée avec de l'eau donne un pH de 6,68 (mesure effectuée dans le surnageant après centrifugation - tableau III).

#### b) Evaluation du fer retenu

L'expression « *fer retenu* » désigne la totalité du fer, qui est soustrait à la solution de traitement et qui reste au contact de l'argile, soit :

$$\text{Fe}^{2+} \text{ retenu par l'argile} = \text{Fe}^{2+} \text{ solution départ} - \text{Fe}^{2+} \text{ solution après traitement.}$$

Il est, comme on le verra ultérieurement, en partie sous forme de fer échangeable et pour le reste à l'état non échangeable, probablement sous la forme d'hydroxydes précipités.

Après le deuxième traitement, la quantité de fer retenu par la kaolinite se maintient à environ 3 meq/100 g à chaque traitement. Avec la montmorillonite, ce sont 4,8 à 5 meq/100 g qui sont ainsi fixés, c'est-à-dire **qu'à chaque traitement la presque totalité du fer disparaît de la solution mise au contact.**

ÉTUDE EXPÉRIMENTALE DE LA FERROLYSE

TABLEAU 2. — Evolution des paramètres contrôlés au cours des différents traitements.

Evolution of the controlled parameters during the various treatments.

Traitement	Montmorillonite Ca					Kaolinite Ca				
	pH	Fe <sup>2+</sup> "retenu" (meq./100 g)		Ca <sup>++</sup> libéré (meq./100 g)		pH	Fe <sup>2+</sup> "retenu" (meq./100 g)		Ca <sup>++</sup> libéré (meq./100 g)	
		à chaque traitement	résultats cumulés	à chaque traitement	résultats cumulés		à chaque traitement	résultats cumulés	à chaque traitement	résultats cumulés
1	6,66	5,00		2,00		5,47	4,56		1,97	
2	5,88	4,98	9,98	1,68	3,68	4,88	3,53	8,09	1,33	3,30
3	5,42	4,87	14,85	1,85	5,53	4,76	2,79	10,88	0,93	4,23
4	5,49	4,81	19,66	1,75	7,28	4,81	3,06	13,94	0,50	4,73
5	5,58	4,88	24,54	-	-	4,85	3,10	17,04	0,27	4,90
6	5,71	4,88	29,42	1,45	8,73	4,73	2,75	19,79	0,23	5,13
7	5,46	4,91	34,33	0,35	9,08	4,60	2,97	22,76	0,04	5,17
8	-	4,95	39,28	0,13	9,21	4,64	2,84	25,60	0,03	5,20
9	5,66	4,98	44,26	0,07	9,28	4,60	3,20	28,80	0,04	5,24
10	6,19	4,98	49,24	0,30	9,58	4,64	3,10	31,90	0,04	5,28
11	5,45	4,98	54,22	0,20	9,78	4,55	3,40	35,30	0,04	5,32
12	5,77	4,97	59,19	0,22	10,00	4,56	3,00	38,30	0,02	5,36
13	5,64	5,00	64,19	0,33	10,33	4,53	2,88	41,18	0,04	5,40
14	5,02	4,70	68,89	1,50	11,83	4,48	2,90	44,08	0,12	5,52
15	6,09	5,00	73,89	0,50	12,33	4,54	2,70	46,78	0,03	5,55
16	5,70	4,95	78,84	0,39	12,72	4,60	2,50	49,28	0,04	5,59
17	5,72	4,89	83,73	0,74	13,46	4,55	2,49	41,77	0,01	5,60
18	5,44	4,83	88,56	0,72	14,18	4,50	2,69	44,46	0,01	5,61

- Pour chaque argile, les résultats indiqués sont la moyenne des différentes répétitions effectuées.

Lorsque l'on agite le lactate de fer seul dans les mêmes conditions, sa teneur en fer s'abaisse à environ 40 ppm, tandis que la solution agitée avec la kaolinite ne titre plus que 20 à 25 ppm. Si l'on compare à la teneur théorique de la solution de traitement, on voit que la présence de la kaolinite a pour effet de **doubler** la quantité de « fer retenu » (1). Avec la montmorillonite, cette disparition est **quasi totale** (tableau IV).

c) Détermination du calcium libéré

Les résultats reportés dans le tableau II montrent que pour les deux argiles, dès le début de l'expérience, la quantité de calcium déplacé (échangé) est nettement **inférieure** à celle du fer retenu.

Dans le cas de la kaolinite, le calcium décroît rapidement et après le 18e traitement, la valeur cumulée (5,61 meq) est de l'ordre de la C.E.C.

Pour la montmorillonite, dans les premiers traitements, la quantité de Ca échangé est du même ordre de grandeur que pour la kaolinite. Par la suite, elle est nettement plus élevée, mais avec des variations assez importantes et dues probablement aux mêmes raisons que les fluctuations de pH ou de Fe retenu.

(1) Le fer qui reste en solution l'est presque totalement sous forme réduite.

TABLEAU 3. — *pH des solutions surnageantes en fin d'expérience (18 traitements).*  
*pH of the supernatant at the end of experiments (18 treatments).*

Minéral	Montmorillonite Ca	Montmorillonite Ca	Kaolinite-Ca	
Réactif	Eau	Lactate de fer	lactate de fer	lactate seul
pH	6,68	5,45	4,5	4,5 - 4,6

TABLEAU 4. — *Quantité de fer retenu à chaque traitement.*  
*Amount of retained iron at each treatment.*

Type d'essai	Lactate seul	Kaolinite-Ca	Montmorillonite Ca
Teneur en fer des solutions après agitation	40 ppm	20-25 ppm	~ 0
"Fer retenu"	0,40 mg	0,78 - 0,90 mg ou 2,5-3,21 mēq/100g	~ 1,4 mg ou ~ 5 mēq/100 g

## 2. ANALYSES EFFECTUÉES SUR L'ARGILE APRÈS LES 14e et 18e TRAITEMENTS

En dehors de l'étude par diffraction des rayons X effectuée avant et après traitements et qui n'a révélé aucune différence, ces analyses concernent le pH de l'extrait KCl, l'acidité d'échange, le fer échangeable et le calcium échangeable. En outre, après le 18e traitement, le fer extractible par HCl 0,5 N, puis par le réactif de Tamm et enfin le fer total ont également été déterminés.

### a) Extraction KCl. Caractérisation des éléments échangeables

#### 1. pH de l'extrait KCl et acidité d'échange

Pour chaque argile de nature différente, une des prises d'essai (c'est-à-dire un tube) est agitée avec 25 ml de KCIN pendant une demi-heure. Le traitement est appliqué trois fois. Les solutions centrifugées et filtrées sont recueillies dans une fiole de 100 ml que l'on ajuste avec KCIN.

Les résultats sont présentés dans le tableau V (1). On constate ainsi que pour les deux montmorillonites, le pH des extraits KCl est bien plus bas que celui des solutions après chaque traitement (tableaux II et III). La valeur la plus basse (3,98) correspond à la quantité de protons échangeables la plus élevée (1,94 meq) obtenue avec la montmorillonite naturelle. L'aluminium échangeable est présent, mais ses teneurs restent faibles vis-à-vis de la C.E.C., tandis que le rapport  $H^+/Al^{3+}$  est relativement élevé.

(1) Comme il ne s'agit pas de la même prise d'essai et en raison des difficultés déjà énoncées, les résultats après 14 et 18 traitements ne peuvent pas être rigoureusement comparés.

ÉTUDE EXPÉRIMENTALE DE LA FERROLYSE

TABLEAU 5. — Dosages effectués sur l'extrait KCl. Cations échangeables (résultats en meq./100 g).

Determinations made on KCl extract exchangeable cations (results expressed in meq./100 g).

	Montmorillonite Wyoming - Ca		Montmorillonite Wyoming naturelle		Kaolinite - Ca	
	14 traitements	18 traitements	14 traitements	18 traitements	14 traitements	18 traitements
pH	4,26	4,15	3,98	3,99	4,45	4,38
H <sup>+</sup>	0,88	1,42	1,94	1,86	0,60	0,92
Al <sup>+3</sup>	1,68	1,91	2,05	2,30	1,30	1,43
Fe <sup>+2</sup>	8,79	11,38		17,24		1,55
Fe <sup>+3</sup>	1,65	3,42		1,56		0,20
Ca <sup>+2</sup>	75,15	65		13,10		0,75
ΣM <sup>+x</sup>	88,15	83,13				4,25

## 2. Détermination du fer échangeable

Le dosage colorimétrique permet de faire la différence entre fer ferreux et fer ferrique et de traduire exactement les résultats en meq/100 g. Le fer échangeable reste dans sa majeure partie sous forme **réduite**, même avec la kaolinite. Il est très nettement plus faible que la quantité de fer retenu.

## 3. Détermination du calcium échangeable

En fin d'expérience, la teneur en Ca échangeable est encore très élevée pour la montmorillonite-Ca. Pour la kaolinite, il reste encore 0,15 meq de Ca non échangé. La concentration relativement faible du réactif de traitement (M/1000) suffit à expliquer ces échanges si lents.

## 4. Evaluation de la somme des cations échangeables

La somme des cations considérés échangeables atteint des valeurs de l'ordre des C.E.C. des argiles avant traitement, ce qui signifie que les cations extraits par KCIN correspondent bien à des cations échangeables et que, en particulier, le réactif KCl ne redissout pas, ou très peu, le fer insolubilisé.

## b) Etude du fer non échangeable dans les argiles traitées

Il pouvait être intéressant de chercher à connaître le degré d'évolution du fer retenu. C'est la raison pour laquelle, à la suite de l'extraction par KCIN, les mêmes prises d'essai ont été traitées successivement par HCl 0,5 N, puis par le réactif de Tamm associé à l'hydrosulfite.

Dans le choix de la concentration en HCl, il a été tenu compte des difficultés résultant de la remise en solution du fer précipité dans le tube témoin où avaient lieu les agitations successives du lactate ferreux seul. Ainsi, 25 ml de HCl 0,5 N ont été utilisés avec une agitation d'une heure. Après centrifugation et décantation, le volume a été amené à 100 ml pour réaliser les dosages.

Avec le réactif de Tamm, 25 ml ont également été utilisés, additionnés de 1 g d'hydrosulfite. Le traitement a été effectué pendant 1 heure à la température de 60 ° C et il a été suivi d'un lavage par HCl N/100. Le fer a été dosé par absorption atomique.

Les résultats sont reportés dans le tableau VI. Avec les smectites les teneurs en fer échangeable et celles extraites par le réactif de Tamm sont plus importantes que celles dissoutes par HCl 0,5 N. Ceci révèle qu'après élimination de la forme la plus labile, HCl 0,5 N constitue un réactif peu énergétique pour le fer qui se trouve être assez fortement polymérisé et que le réactif de Tamm lui-même ne l'extrait que partiellement par un seul traitement.

Ces trois formes sont dosées après extraction sur un tube non desséché et les résultats sont ramenés à 100 g du produit de départ, en supposant qu'il n'y a pas eu de perte d'argile en cours d'expérience. Pour doser le fer total, les argiles ont été desséchées à 40 °C, puis conservées en dessiccateur. Les résultats sont rapportés à 100 g de produit ainsi traité.

Ces aspects pratiques montrent que les résultats des colonnes 4 et 5 ne peuvent pas être rigoureusement comparés. Cependant, il est manifeste que **le fer total est beaucoup plus important que la somme des trois formes considérées précédemment.**

L'appréciation de l'augmentation de la teneur en fer par simple différence des résultats d'analyse avant et après expérience, n'est donc pas totalement rigoureuse. C'est la comparaison des rapports Fe/Si (colonnes 9 et 10) qui permet d'apprécier plus exactement l'enrichissement en fer.

#### c) Dosage du carbone

Les analyses chimiques réalisées à ce sujet montrent qu'un quart seulement du carbone correspondant au lactate mis en œuvre reste au contact de l'argile. Cette proportion est cependant supérieure à celle du fer maintenu à l'état ferreux. Il est possible que ce carbone reste engagé dans un complexe polymérisé du fer.

## IV. ANALYSE DES RESULTATS ET DISCUSSION.

L'ensemble des résultats conduit tout d'abord à faire ressortir les éléments suivants :

1. Le pH des solutions décroît assez rapidement au cours des premiers traitements pour se maintenir ensuite sensiblement autour d'une valeur qui semble assez caractéristique de « l'effet tampon » exercé par chaque type d'argile. Ainsi le pH reste plus élevé pour la montmorillonite que pour la kaolinite, bien que l'acidité d'échange se développe plus rapidement avec le premier minéral qu'à partir du second.

2. A chaque traitement, la quantité de Fe qui disparaît de la solution correspond à la séquence suivante :

réactif agité seul < kaolinite < montmorillonite  
(16 ppm) (30 à 36 ppm) (56 ppm)

3. Les quantités de calcium échangées sont relativement **faibles** par rapport au fer retenu. Cela est dû essentiellement à la faible concentration du réactif de traitement. En outre, les quantités de Ca échangé sont assez variables. Ces fluctuations sont probablement liées aux inconvénients pratiques déjà évoqués, en particulier aux difficultés de remise en suspension et de dessiccation.

4. Le traitement appliqué conduit à la production d'acidité d'échange, mais les quantités de protons et l'aluminium échangeables ainsi formés ne correspondent pas au fer retenu, c'est-à-dire aux protons qui ont pu être engendrés par les réactions indiquées au cours de l'introduction (réaction 1). D'ailleurs, l'acidité d'échange ne se développe pas uniquement avec les montmorillonites, mais également avec les kaolinites.

5. Le « fer retenu » se trouve pour sa plus grande fraction sous forme **non échangeable**. Dans la kaolinite, la valeur du fer retenu (exprimée en meq/100 g) dépasse largement la C.E.C. en sorte que ce fer retenu ne peut qu'avoir été fixé irréversiblement sous forme hydroxylée. Il en est en partie de même avec les montmorillonites; en effet, si une fraction du fer a pu prendre place en position interfoliaire, la majeure partie est sous forme non échangeable. En outre, comme le montrent les extractions sélectives, cette fraction semble être fortement polymérisée.



TABLEAU 6. — Les différentes formes de Fe extraites après 18 traitements. Various forms of extracted iron for 18 treatments.

	1	2	3	4		5	6	7	8	9	10
	Fe échang. 0/00 d'argile	Fe HCl 0,5 N 0/00 d'argile	Fe TMM + hydrosulf. 0/00 d'argile	Fe 0/00	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %	Fe total Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %	Fe total avant expérience Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %	Fe* fortement polymérisé Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %	Enrichissement en Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %	Fe/Si avant expérience	Fe/Si après expérience
** Témoins (sans argile)		1,90	0,80	2,70	0,39						
Montmoril-Ca	3,81	0,75	6,00	10,56	1,50	6,50	3,32	1,68	3,18	0,16	0,32
Montmoril-naturelle	5,10	2,70	5,25	13,05	1,86	6,50	3,32	1,32	3,18	0,13	0,30
Kaol.-Ca	0,50	1,08	7,25	8,83	1,26	2,93	1,44	0,23	1,49	0,05	0,17

\* Résultats colonne 7 = résultat colonne 5 - (résultat colonne 4 + résultat colonne 6).

\*\* Pour permettre la comparaison avec les autres tubes, les résultats sont rapportés à 1 g d'argile "fictif"  
5, 6, 9 et 10 - analyses effectuées par M. DENES (C.E.P.E.)

A partir de là, il devient possible d'aborder la discussion en considérant deux points principaux :

- les mécanismes d'oxydation du fer ;
- la production de l'aluminium échangeable.

## 1. OXYDATION DU FER

Le modèle expérimenté n'avait pas pour but la recherche d'une explication du phénomène d'oxydation, mais visait à démontrer la possibilité de production d'acidité d'échange. Les résultats obtenus permettent cependant de tirer quelques enseignements sur les mécanismes qui sont à l'origine de l'oxydation du fer.

Comme peu de  $\text{Ca}^{2+}$  se trouve déplacé, le fer, s'il restait à l'état réduit, devrait demeurer sous forme de l'actate et être soluble dans KClN. On pourrait donc le récupérer en grande partie lors de l'extraction avec ce réactif en fin d'expérience.

Or il en est autrement, ce qui signifie que le fer tend à s'insolubiliser à l'état plus ou moins oxydé et hydroxylé. L'intensité du phénomène d'oxydation peut alors être estimée, si l'on part du principe qu'elle est proportionnelle au degré de disparition du fer de la solution de traitement. Ainsi, la séquence donnée précédemment, relative à cette disparition (réactif agité seul < kaolinite < montmorillonite) peut être considérée comme une séquence de l'intensité du phénomène d'oxydation ou encore de l'effet catalytique des argiles.

Si l'action de la montmorillonite est la plus marquée, il apparaît toutefois que celle de la kaolinite n'est pas négligeable et l'on peut se demander si les mécanismes réactionnels sont les mêmes pour les deux minéraux. L'action particulièrement nette de la kaolinite (par rapport au réactif agité seul) montre ainsi que **les phénomènes de catalyse ne se limitent pas aux surfaces interfoliaires**. Il serait intéressant de reprendre pour la kaolinite, l'expérience effectuée par Gerstl et Banin (1979) avec la montmorillonite. Le travail de ces auteurs visait principalement à mettre en évidence l'effet catalytique de la smectite sur l'oxydation du fer ferreux. Ils ont déterminé une énergie d'activation de 6 kcal/mole, et l'ont comparée au résultat indiqué par Chen et Davison (1955) pour la même réaction en solution et qui est alors de 23 kcal/mole. Une telle différence est suffisamment démonstrative de l'effet catalytique de l'argile.

Gerstl et Banin passent en revue les divers mécanismes envisagés dans la littérature pour expliquer l'action catalytique des argiles sur les phénomènes d'oxydation. L'hypothèse relativement simple, faisant intervenir l'action de l'oxygène dissous absorbé à la surface des argiles, semble la mieux convenir pour l'explication du processus de ferrolyse. Elle fait ressortir en particulier, toute l'importance de l'alternance des phases de dessiccation (aérobies) pour renouveler l'oxygène.

Quel que soit le mécanisme d'oxydation envisagé, la question de la contribution de l'espace interfoliaire reste posée. Le faible déplacement de Ca à chaque traitement porterait à croire que l'oxydation et l'hydrolyse se produisent sur la **surface externe**. Mais on peut aussi concevoir ainsi que cela est suggéré par Brinkman (1970), que le fer retenu dans l'espace interfoliaire est expulsé lors de l'oxydation et que l'occupation des sites d'échange est alors renouvelée.

## 2. PRODUCTION D'ACIDITÉ D'ÉCHANGE

L'acidité est tout d'abord de nature protonique, mais on sait que les argiles  $\text{H}^+$  ne tardent pas à s'aluminiser, en particulier les montmorillonites. Laudelout et Eeckman (1958) ont démontré qu'avec les montmorillonites les protons adsorbés dans l'espace interfoliaire migrent dans le réseau suivant une cinétique de diffusion et que l'aluminium se substitue aux protons sur les sites d'échange. Cependant, dans le cas de cette étude expérimentale, on peut se demander si les protons transitent sur des sites interfoliaires ou si, prenant naissance à l'extérieur des feuillets, leur action ne se développe pas à partir des surfaces externes (basales et latérales), ou encore s'il ne s'agit pas tout simplement d'un phénomène de dissolution (protolyse) plutôt que de diffusion. Quoiqu'il en soit, il est certain que dans le cas de la kaolinite, l'action des protons ne se développe qu'à partir des seules surfaces externes.

Si l'on compare l'acidité d'échange produite à la quantité de protons qui correspond effectivement à une oxydation et une hydrolyse totales du fer retenu, on peut remarquer que le rapport est relativement faible. Cependant, il n'en demeure pas moins que **la formation d'acidité d'échange consécutivement à l'oxydation du fer ferreux s'est manifestée ici de manière appréciable**.

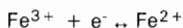
## V. CONCLUSION : APPLICATION DES RÉSULTATS DU MODÈLE EXPÉRIMENTAL A LA PÉDOGÉNÈSE

Il est possible d'aboutir aux conclusions ci-après :

1. Les résultats précédents démontrent que **le phénomène de ferrolyse, c'est-à-dire l'oxydation du fer ferreux fixé sur les argiles, est susceptible d'engendrer de l'acidité d'échange**. La concentration du réactif adoptée dans le protocole expérimental peut correspondre à une situation naturelle (Lindsay, 1979). Seul, le rapport solution/sol est peut-être exagéré pour transposer directement les résultats à la pédogenèse. Il semble cependant, malgré le rendement relativement faible du modèle expérimental, que la transposition à l'échelle pédogénétique corresponde à une production d'acidité d'échange assez **rapide**. Or le phénomène de ferrolyse tel qu'il est décrit par Brinkman, apparaît, **dans son ensemble**, comme un processus assez lent. En fait, au stade où elle a été arrêtée, l'expérience correspond tout au plus **au début de la deuxième étape** distinguée par cet auteur. Dans les conditions naturelles, progressivement et à la faveur des fluctuations de pH, les minéraux 2/1 aluminés évoluent vers des intergrades et cette transformation peut aller jusqu'à de véritables chlorites alumineuses. Or une telle évolution constitue en quelque sorte une protection contre l'agressivité du milieu et, par la même, un frein à la dégradation du minéral.

2. **Le cycle complet de la ferrolyse comporte nécessairement au moins deux phases essentielles :**

— *une phase réductrice* au cours de laquelle le fer passe de l'état oxydé et précipité à l'état réduit et dissous. La réaction suivante permet de caractériser ce passage de la façon la plus simple :



— *une phase oxydante* durant laquelle le fer réduit est réoxydé soit sur place, soit après migration, et presque simultanément reprécipité sous forme d'hydroxydes. Or ce dernier mécanisme est, **quelle que soit la position du fer**, la source d'apparition de protons qui donnent naissance à l'acidité d'échange.

Le modèle expérimenté ici correspond strictement à cette deuxième phase.

3. Pour que le cycle puisse se poursuivre, **il est nécessaire que l'alternance des deux phases soit entretenue**. Or si la seconde semble pouvoir se dérouler sous l'effet de la dessiccation et de l'aération du milieu, il n'est pas évident que lors de la première étape (hydromorphie), la fraction minérale soit susceptible à **elle seule** d'engendrer des conditions suffisamment réductrices pour modifier l'état du fer ; de ce fait, les conditions réductrices ne semblent pouvoir prendre naissance que grâce à l'intervention de processus d'ordre biochimique.

4. Deux voies peuvent alors être envisagées dans le déroulement de ce processus :

— une voie *indirecte* caractérisée par la production de substances réductrices solubles. Souvent ces produits sont également acides. Ils engendrent des sels et des complexes de fer là où ils prennent naissance ou bien après migration ;

— les bactéries peuvent utiliser Fe(III) comme accepteur d'électrons (Ottow et al., 1981). Par opposition au mécanisme précédent, celui-ci peut être qualifié de voie *directe*. La réduction du fer requiert un contact intime avec les cellules microbiennes, c'est-à-dire qu'elle s'effectue à l'endroit même où se développent les micro-organismes.

Les résultats obtenus par Kamura et al. (1963) conduisent Dommergues et Mangenot (1970) à n'attribuer à la voie indirecte qu'un rôle effacé, tandis que la voie directe peut être relativement intense.

En conclusion, les considérations qui précèdent mettent en relief le rôle **nécessaire** des mécanismes biochimiques. De ce fait, si, avec la ferrolyse la formation d'acidité d'échange s'accomplit au cours d'une phase totalement minérale, la réalisation du cycle complet et son entretien requièrent dans une autre phase, soit l'action de substances organiques, soit l'intervention directe des micro-organismes. Ainsi, dans de nombreux cas, la production d'acidité d'échange nécessite **en amont** l'intervention de processus biologiques.

## SUMMARY

EXPERIMENTAL STUDIES OF THE FERROLYSE PROCESS PRODUCTION  
OF EXCHANGE ACIDITY AND DEMONSTRATION  
OF THE CATALYTIC ROLE OF CLAY MINERAL

*In soils where seasonal successions of wet and dry periods create an alternance of anaerobic (hydromorphic) and aerobic conditions, the state of iron goes through reduction and oxydation cycles. The change from reduced to oxydized iron is combined with hydrolysis and the production of protons. Their action on clay minerals end up with the production of exchangeable Al. This wheathering process has been describe by Brinkman (1970) as ferrollysis.*

*The present study has been done in order to test efficiency of this process in the formation of exchange acidity. The experiment consisted in alternate treatments of clay samples with a reduced iron reagent (lactate of iron  $10^{-3}M$ ) and with drying. with drying. The test was done on natural montmorillonite (Wyoming), calcic montmorillonite (Wyoming) and calcic kaolinite (Caroline). n this experiment, only the second phase, oxydation of reduced iron, has been reproduced.*

*The results (Tables 2, 5 and 6) show te catalytic effect of clays minera's wich is more acute for montmorillonite than for kaolinite. Together, the production of exchange acidity occur with smectite and kaolinite but is more important with smectite.*

*This indicates that catalysis is not only restricted to the interlayer surfaces.*

*In the ferrollysis process, in order to reproduce reduction-oxydation cycles, it is nécessaire that the alternance of the two phases be maintained. In particular, the conditions for reduction seem only possible through biochemical processes.*

## Bibliographie

- BRINKMANN R., 1970. — Ferrollysis, a hydromorphic soil forming proces. Geoderma, 3 : 199-206.
- BRUCKERT S., 1970. — Influence des composés organiques solubles sur la pédogenèse en milieu acide. Ann. Agron., 21 : 421-452; 725-756.
- CHAUSSIDON J. et PEDRO G., 1979. — Rôle de l'état hydrique du système poreux sur l'évolution du milieu. Réalité de l'altération dans les systèmes à faible teneur en eau. Science du Sol 2 et 3 : 223-238.
- CHEN M. et DAVIDSON N., 1955. — The kinetics of the oxygenation of ferrous iron in phosphoric acid solutions. J. Amer. Chem.Soc. 77 : 793-798.
- DELECOUR F., van PRAAG H., CHERDUVILLE C., 1974. — Etude de l'acidité d'échange des sols forestiers ardennais. Pédologie, XXIV, 3 : 216-237.
- DOMMERMUES Y. et MANGENOT F., 1970. — Ecologie Microbienne du sol. Masson et Cie. Edr.
- GERSTL Z. et BANIN A., 1980. —  $Fe^{2+}$  —  $Fe^{3+}$  transformation in clay and resin ion-exchange systems. Clays and clay mineral. Vol. 28,5 : 335-344.
- KAMURA T., TAKAY Y., ISHIKAWA K., 1963. — Soil Sci. Pl. Nutr., 9 : 5-9.
- LAUDELOUT H. et ECKMAN J.-P., 1958. — La stabilité chimique des suspensions d'argiles saturées par l'ion hydrogène. Trans.I.S.S.S., 2 : 194-199.
- LINDSAY W.-L., 1979. — Chemical Equilibria in Soils. John Wiley and Sons Ed. New-York.
- OTTOW J.-C.-G., WEBER J., MUNCH J.-C., 1981. — Effet de la taille des particules sur la réduction bactérienne des oxydes de fer. Science du Sol, Bulletin de l'A.F.E.S., 4 : 305-314.
- VIZIER J.-F., 1982. — Contribution à l'étude des phénomènes d'hydromorphie dans les sols des régions tropicales à saisons contrastées. Dynamique du fer et différenciation des profils. Thèse, Dijon, 275 p. ORSTOM, Travaux et Documents.