

# Applications pédogénétiques de l'étude des formes du fer par les réactifs d'extraction : cas des sols brunifiés et podzolisés sur roches cristallines

E. JEANROY\*, B. GUILLET\* et R. ORTIZ\*\*

---

## SOMMAIRE

*Avec le fer total et le fer extrait par le citrate-bicarbonate-dithionite, l'oxalate, le pyrophosphate et le tétraborate, on définit cinq compartiments du fer dans les sols : le fer des silicates, le fer des oxydes bien et mal cristallisés, le fer des complexes organiques hydroxyferriques, les uns très polymérisés, les autres moins polymérisés (incluant les formes chélatées).*

*La distribution de ces diverses formes du fer dans un sol brun mésotrophe, un sol brun acide, un sol brun ocreux et un sol ocre podzolique, traduit l'influence croissante de la matière organique sur l'organisation des polymères ferriques, qui s'individualisent lorsque les silicates s'altèrent.*

## I. INTRODUCTION

Afin de tester la validité de l'inventaire des formes du fer dans les sols par les réactifs d'extraction, nous avons, dans un précédent article (JEANROY et al., 1983) confronté la méthode chimique avec la spectrométrie Mössbauer. L'accord obtenu entre les deux techniques pour l'estimation des trois principaux états du fer (silicate, oxyde, amorphe) dans les milieux les moins soumis à l'influence de la matière organique nous a alors permis d'assurer le caractère sélectif de trois réactifs : le citrate-bicarbonate-dithionite, l'oxalate et l'EDTA. Si on adjoint à ces trois réactifs, deux autres agents plus adaptés à l'étude des formes organiques du fer (le pyrophosphate et le tétraborate), on dispose d'un outil analytique permettant de suivre la différenciation des états pédologiques du fer au cours de l'évolution verticale des sols.

En appliquant ces réactifs à une série de sols brunifiés et podzolisés développés sur roches cristallines, nous nous proposons de reconstituer l'évolution dynamique du fer.

---

\* Centre de Pédologie Biologique du C.N.R.S. - B.P. 5, 54501 Vandœuvre-les-Nancy Cedex.

\*\* Facultad de Ciencias, Departamento de Geología, Murcia (Espagne).

## II. LES SOLS

Nous avons choisi quatre sols développés sur des roches granitiques dans la zone bioclimatique de l'étage montagnard vosgien. Ils portent tous une hêtraie-sapinière. Les sols ont été sélectionnés pour couvrir un éventail des types de sols brunifiés et podzolisés les plus fréquemment rencontrés. Ils s'ordonnent selon une *stock organique croissant*, depuis le sol brun mésotrophe jusqu'au sol ocre podzolique :

— *Le sol brun mésotrophe* (SBM) s'est développé sur un colluvium remaniant l'arène isovolume (horizon C) du granite subalcalin porphyroblastique d'Hohrodberg (Altitude 750 m).

— *Le sol brun acide* (SBA) s'est développé sur l'arène du granite des Crêtes, calco-alcalin à amphibole, fortement diaclasé et hématitisé au lieu du prélèvement (Le Rudlin, altitude 960 m).

— *Le sol brun ocreux* (SBO) s'est établi sur l'arène du granite porphyroïde des Crêtes (Sainte-Marie-aux-Mines, altitude 960 m).

— *Le sol podzolique* (SOP) s'est développé sur un matériel issu du remaniement glaciaire d'arène du granite alcalin, porphyroïde et leucocrate de La Roche des Fées (Le Rudlin, altitude 950 m).

Le tableau 1 donne quelques caractéristiques des sols étudiés. La texture est sableuse (SBM, SBA) ou sablo-limoneuse (SBO, SOP). La structure est faiblement polyédrique dans les horizons cambiques brun clair (10 YR 6/4) du SBM, et brun rougeâtre (2,5 YR 3/5) du SBA. Elle est finement grumeleuse dans leurs humus, de type mull. De fins agrégats arrondis et friables caractérisent la structure foisonnante décrite par BRUCKERT et SELINO (1978) dans les horizons (B<sub>2</sub>) ocreux (5 YR 4/6) et (B<sub>1</sub>) brun rougeâtre (5 YR 3/1) du SBO. Ce type de structure atteint son plein développement dans l'horizon B<sub>Fe</sub> du SOP, qui prend une teinte ocre (10 YR 7/6).

TABLEAU I. — Caractéristiques des sols étudiés; 100 S/T est le taux de saturation en bases; Al<sub>éch.</sub> = aluminium échangeable par KCl N; Al<sub>o</sub> et Al<sub>a</sub> = aluminium respectivement extractible par l'oxalate et le CBD.

Characteristics of the studied soils; 100 S/T is the base saturation; Al<sub>éch.</sub> = Al extractable by KCl N; Al<sub>o</sub> and Al<sub>a</sub> = Al respectively extractable by oxalate and CBD.

	Hor.	Prof. (cm)	pH <sub>H<sub>2</sub>O</sub>	Argile %	M.O. %	C/N	100 <sub>T</sub> <sup>S</sup>	Al <sub>éch.</sub> ‰	Al <sub>o</sub> ‰	Al <sub>a</sub> ‰
Sol brun mésotrophe (SBM)	A <sub>1</sub> (B <sub>1</sub> )	0-5	5,5	8,1	7,4	13	62	0,02	1,7	1,6
		5-40	4,9	7,7	1,0	9	13	0,22	2,2	2,0
	(B <sub>2</sub> )	40-100	5,4	6,6	0,4	7	29	0,12	1,7	1,6
	C	> 100	5,5	2,6	0,2	9	51	0,08	0,5	0,5
Sol brun acide (SBA)	A <sub>1</sub> (B <sub>1</sub> )	0-10	3,9	10,4	9,7	18	18	0,54	2,6	2,2
		10-50	4,2	11,3	3,5	17	6	0,44	3,9	3,6
	(B <sub>1</sub> )/C	50-80	4,6	9,2	2,1	18	5	0,33	4,5	4,2
	C	> 80	4,4	8,6	1,8	19	5	0,32	3,4	3,2
Sol brun ocreux (SBO)	A <sub>1</sub>	0-5	3,5	17,8	27,6	16	6	0,80	2,6	2,7
	A <sub>12</sub>	5-10	3,9	13,3	9,0	15	2	0,86	4,6	4,2
	(B <sub>1</sub> )	10-30	4,1	11,0	7,0	14	1	0,66	5,0	5,0
	(B <sub>2</sub> )	30-90	4,3	10,9	1,8	16	1	0,34	7,2	6,8
	C	> 90	4,5	10,8	1,3	13	1	0,28	5,0	4,6
Sol ocre podzolique (SOP)	A <sub>1</sub>	0-10	3,7	19,0	36,0	14	5	0,82	2,3	2,4
	B <sub>h</sub>	10-20	3,9	16,4	15,0	19	2	0,96	3,3	3,3
	B <sub>Fe</sub>	20-45	4,3	10,2	7,8	31	2	0,56	4,7	4,8
	B <sub>s</sub>	45-90	4,5	10,2	4,0	25	1	0,26	9,1	8,4
	C	> 90	4,9	3,9	1,3	21	2	0,11	4,6	3,4

Le sol brun mésotrophe est peu acide (pH de 5 à 5,5) et contient peu d'aluminium échangeable. Le C/N assez bas de la matière organique est l'indice d'un sol biologiquement actif. La forte activité minéralisatrice du carbone organique se révèle au faible entraînement de matière organique dans le sol, et au recyclage des bases : le mull mésotrophe justifie l'appellation du sol.

Le caractère oligotrophe des SBA, SBO et SOP est indiqué par le pH, l'élévation des teneurs en aluminium échangeable, et la désaturation du complexe absorbant, surtout notable dès le moder et le mor des deux derniers sols. L'activité minéralisatrice y est bien plus restreinte que dans le SBM, de sorte que l'on assiste à une infiltration de plus en plus prononcée de matière organique, pauvre en azote, vers les horizons profonds.

L'aluminium extractible par l'oxalate et le citrate-bicarbonate-dithionite ne mérite qu'une brève mention. Le fait que ces deux réactifs extraient sensiblement les mêmes qualités confirme que la notion d'*aluminium amorphe* est synonyme d'aluminium libre dans les pédogenèses tempérées (BLUME et SCHWERTMANN, 1969). Les migrations de l'aluminium hydrosoluble dépendent naturellement de l'acidité des sols. Aussi, observe-t-on une redistribution sous forme amorphe, d'autant plus prononcée que le sol tend vers la podzolisation (DUCHAUFOR et SOUCHIER, 1965) : le maximum d'accumulation se situe dans les horizons profonds comme l'horizon B<sub>s</sub> du SOP.

### III. LES MÉTHODES

#### 1. RÉACTIFS CHIMIQUES

En plus de l'analyse du fer total (noté Fe<sub>T</sub>) obtenue après fusion de 100 mg d'échantillon au métaborate de strontium (JEANROY, 1974), cinq extractions ont été effectuées sur des prises indépendantes d'échantillons de sols sec à l'air, tamisés à 2 mm, et broyés modérément (200 µm). Les réactifs utilisés sont les suivants :

— *Citrate-bicarbonate-dithionite* (noté Fe<sub>d</sub>) (MEHRA et JACKSON, 1960) : il est actif par le dithionite, qui entre dans la composition du réactif, et qui est un puissant réducteur provoquant la dissolution des oxydes (hématite) et oxyhydroxydes de fer (goethite, lépidocrocite).

D'une façon générale, ce réactif dissout les formes cristallines et amorphes, qui constituent *le fer libre*, c'est-à-dire toutes les formes du fer situées hors des structures des silicates. Ainsi, seuls le fer des silicates et le fer des humines (par définition inextractible) sont épargnés. Le réactif est appliqué pendant 30 minutes à 80 °C (rapport sol/solution : 1/50).

— *Oxalate à pH 3* (noté Fe<sub>o</sub>) (SCHWERTMANN, 1964) : c'est un complexant habituellement reconnu comme agent d'extraction des phases ferriques amorphes, à l'exclusion des complexes humiques du fer, que le réactif acide ne peut dissoudre (BASCOMB, 1968). On sait aussi (SCHWERTMANN, 1973), que ce réactif peut dissoudre des particules cristallines d'oxyhydroxydes, si elles ont de faibles dimensions, et par conséquent, de grandes surfaces spécifiques. En comparant, sur quelques échantillons (A<sub>2g</sub> d'un sol lessivé, ferrihydrite), les inventaires des formes du fer obtenues par les méthodes chimiques et par spectrométrie Mössbauer, nous avons pu vérifier que l'oxalate dissolvait des cristallites d'oxyhydroxydes d'une centaine d'Angströms (JEANROY *et al.*, 1983). L'extraction se fait à 20 °C et à l'obscurité, par agitation pendant 4 heures (rapport sol/solution : 1/40).

— *Pyrophosphate* (noté Fe<sub>p</sub>) (McKEAGUE, 1967) : il est généralement reconnu comme agent d'extraction de *toutes les formes organiques du fer* (McKEAGUE *et al.*, 1971). Nous avons pu montrer par ailleurs (JEANROY et GUILLET, 1981), que le mécanisme d'extraction du pyrophosphate était original par rapport à l'oxalate. Au lieu d'être à l'état totalement dissous, il existe dans les extraits pyrophosphate, du fer qui se trouve à l'état de suspension de fines particules (50 à 100 Å). Comme ces suspensions ont un rapport atomique Fe/C voisin de 1, il est probable qu'il s'agit d'associations colloïdales ferriques hydratées et poreuses, servant de support à l'adsorption de composés organiques.

L'extraction s'effectue à la température ambiante, par agitation pendant 16 heures (rapport sol/solution : 1/100), suivie d'une centrifugation à 40000 g pendant 20 minutes.

— *Tétraborate à pH 9,7* (noté Fe<sub>E</sub>) (BRUCKERT et METCHE, 1972; BRUCKERT et SOUCHIER, 1975) : c'est un agent alcalin non complexant et non réducteur. Il ne peut, par conséquent, extraire que du fer, lui-même maintenu en solution par des ligands organiques co-extraits. Il n'est donc efficace que dans les horizons contenant des complexes fer-matière organique, apparentés aux chélates. Par ailleurs, JEANROY (1983) a montré que les extraits tétraborate ont, en suspension, des particules organo-ferrugineuses plus chargées en carbone organique que celles peptisées par le pyrophosphate. Le rapport atomique Fe/C varie de 0,4 à 0,5. On peut donc penser que le tétraborate a un rôle d'agent dispersant vis-à-vis des composés du fer, toutefois moins marqué que celui du pyrophosphate.

Le protocole d'extraction est identique à celui de l'extraction pyrophosphate, à l'exception d'une durée d'agitation d'une heure.

— *EDTA-Na<sub>4</sub>* (noté Fe<sub>E</sub>) : c'est un réactif plus rarement utilisé. Le protocole adapté de celui de BORGGARD (1976) consiste en une extraction de trois semaines, à la température ambiante (rapport sol/solution : 1/25). Comme le pyrophosphate et le tétraborate, c'est un réactif alcalin (pH 10), qui est donc susceptible d'extraire les complexes alcalino-solubles. Par contre, il est flocculant vis-à-vis des composés du fer. Ce réactif a été proposé (BORGGARD, 1976, 1982; JEANROY *et al.*, 1983) comme un agent d'extraction des *formes strictement amorphes du fer*.

## 2. DÉFINITION DES COMPARTIMENTS

Le tableau II rassemble les différents compartiments ferrifères, susceptibles d'être rencontrés dans les sols, et l'action dissolvante (ou dispersante) des réactifs envers ces compartiments.

TABLEAU II. — Efficacité comparée des réactifs envers les différentes formes du fer dans les sols.  
Comparative efficiency of the chemical reagents in regard with the various iron forms in soils.

		FORMES DU FER							
		MINÉRALES			ORGANO-MINÉRALES		ORGANIQUES		
		OXYDE		AMORPHE	COMPLEXES		CHÉLATES		Humine
		B. CRISTAL.	M. CRISTAL.		HYDROXYFERRIQUES	TYPE I	FULVIQUES	HUMIQUES	
		SILICATE			TYPE II				
		Fer total (fusion au borate)							
Altophanes	—	CITRATE-BICARBONATE-DITHIONITE							
	—	OXALATE pH 3							
	—	EDTA-Na <sub>4</sub> 0,1 M							
	—	PYROPHOSPHATE 0,1 M							
	—	TETRABORATE 0,1 N							

Ainsi, au fer de l'humine près, qui pourrait surtout concerner les structures de type porphyrine héritées des végétaux et microorganismes (GRAY et SCHUGAR, 1975), on peut évaluer, dans chaque échantillon, l'importance des compartiments en présence, à l'aide des relations suivantes :

- Fer-silicate =  $Fe_T - Fe_d$
- Fer-oxyde\* bien cristallisé =  $Fe_d - Fe_o$
- Fer-oxyde\* mal cristallisé + amorphe minéral =  $Fe_o - Fe_p$
- Fer-complexes hydroxyferriques II =  $Fe_p - Fe_e$
- Fer-complexes hydroxyferriques I + chélates =  $Fe_e$
- Fer amorphe minéral et organique =  $Fe_c$

Ces relations appellent les restrictions et commentaires suivants :

(1) Dans les sols riches en allophanes, comme les andosols, il est possible que le citrate-bicarbonate-dithionite dissolve du fer des allophanes et de l'imogolite.

(2) L'évaluation du fer des oxydes bien cristallisés sera correcte, au fer des chélates humiques près, si l'échantillon ne contient ni allophanes de type hisingérite, que l'oxalate dissout (FEY et LEROUX, 1975; BARTOLI *et al.*, 1981), ni magnétite, ni lépidocrocite. Ces deux derniers minéraux se dissolvent plus ou moins selon la taille de leurs cristallites (BARIL et BITTON, 1969; SCHWERTMANN, 1973). L'occurrence des chélates humiques de fer conduirait à une surévaluation du fer des oxydes bien cristallisés. Dans les pédogenèses tempérées, ce risque n'existe que dans les horizons humifères de surface.

(3) Nous appelons *complexes hydroxyferriques*, les associations particulières colloïdales d'hydroxydes ferriques et de matières organiques peptisables par le pyrophosphate, et à un degré moindre, par le tétraborate. Leur mise en évidence dans les extraits pyrophosphate (JEANROY et GUILLET, 1981) a pu suggérer un artefact de précipitation d'hydroxydes ferriques dans la solution alcaline. Telle fut l'interprétation donnée par McKEAGUE et SCHUPPLI (1982), qui ont aussi observé ces particules dispersées dans le réactif.

Or, récemment, en utilisant les mêmes techniques (ultracentrifugation à 100000 g notamment), SCHUPPLI *et al.* (1983) et MADEIRA et JEANROY (1984) ont montré que les extraits pyrophosphate contenaient, en suspension, de la goethite, que l'on ne peut pas soupçonner de s'être formée au cours de l'extraction. Il faut donc convenir que la mise en suspension des particules ferrugineuses est un fait réel, que ces particules constituent une phase existant dans le sol, et qu'elles ne sont pas forcément amorphes.

Leur dispersabilité dans le réactif serait due, non seulement à leur faible dimension, mais surtout, à l'existence de composés organiques solidement adsorbés sur leur surface. *La rétention en surface de substances organiques apparaîtrait comme une condition essentielle à leur dispersion.* En effet, JEANROY (1983) a montré que la dispersion dans le pyrophosphate était nulle avec des produits ferriques amorphes ou mal cristallisés, de grande surface spécifique (environ 250 m<sup>2</sup>/g) synthétisés au laboratoire.

Nous distinguons, sur la base du rapport atomique Fe/C, *les complexes hydroxyferriques de type I et de type II.* Les seconds sont quantifiables par la différence du fer extrait par le pyrophosphate et le tétraborate. Les complexes hydroxyferriques de type I, caractérisés par une plus forte proportion de substances organiques par rapport au fer, ne seront pas dissociés des complexes humiques et fulviques de type chélaté\* : ces formes organiques du fer sont extraites par le tétraborate.

## IV. RÉSULTATS ET DISCUSSION

### 1. PRÉSENTATION DES RÉSULTATS

Les teneurs en fer total, et celles correspondant, en données brutes, au fer extrait par chaque réactif, sont reportées sur la figure 1. On peut ainsi suivre l'évolution verticale de la réactivité différentielle du fer vis-à-vis des agents chimiques.

\* Le terme oxyde est considéré au sens large : il peut s'agir d'oxydes *sensu stricto* et/ou d'oxyhydroxydes.

\* On pourrait toutefois distinguer le fer des chélates de celui des complexes hydroxyferriques de type I, en procédant à une extraction par un tampon carbonate-bicarbonate (pH 10), qui a l'avantage d'être floculant (JEANROY, 1983).

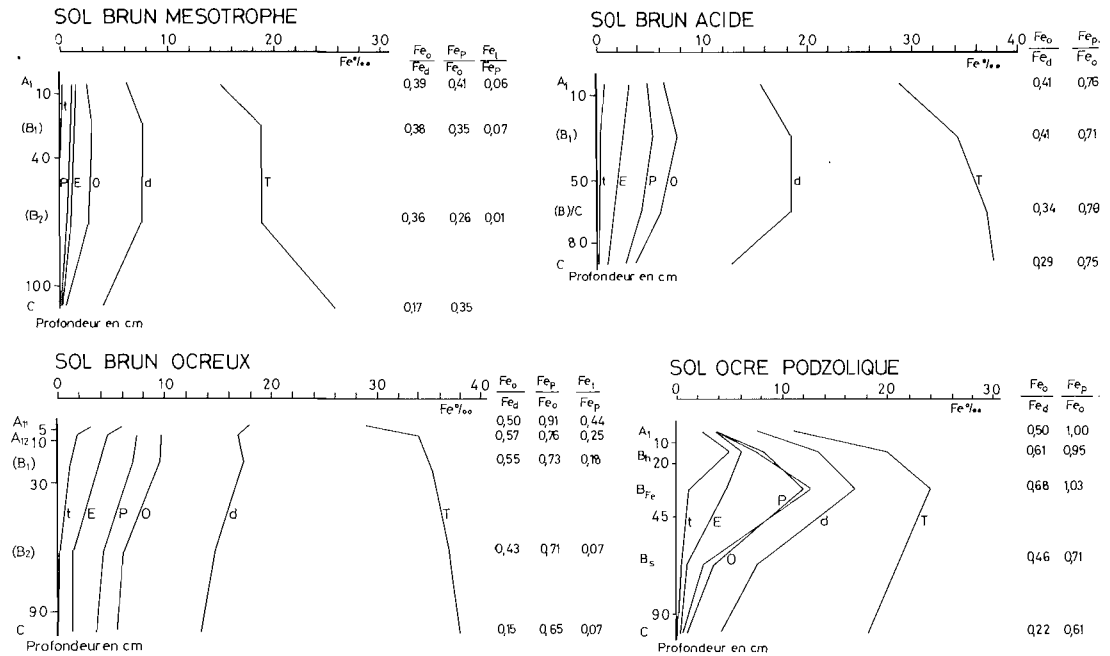


FIGURE 1. — Fer total (T) et fer extrait par le CBD (d), l'oxalate (o), le pyrophosphate (p), le tétraborate (t) et l'EDTA (E), en mg par g de sol. Evolution des rapports caractéristiques.

Total Fe (T) and Fe extracted by five reagents (in mg per g of soil).

Des rapports permettant de comparer deux à deux l'effet de certains réactifs sont également mentionnés sur la figure 1. Ils ont valeur de diagnostic et il s'agit de  $Fe_o/Fe_d$ , classique en science du sol, exprimant le degré de désordre du fer libre;  $Fe_p/Fe_o$  et  $Fe_t/Fe_p$ , rendant compte de l'influence de la matière organique, respectivement sur la présence d'hydroxydes mal cristallisés ou amorphes, et sur la nature des complexes organiques du fer.

Les courbes du fer total et du fer extrait par le CBD, l'oxalate, le pyrophosphate et le tétraborate, délimitent sur la figure 1, des surfaces qui matérialisent les compartiments ferrifères. Pour mieux juger l'évolution verticale des formes du fer dans les profils, on adoptera deux modes de représentation :

La figure 2 est le report de ces surfaces. Elle illustre la distribution des diverses formes du fer dans les horizons. Ce type de représentation offre l'avantage de rendre aisément compte du développement des formes organiques du fer, depuis le sol brun mésotrophe jusqu'au sol ocre podzologique. Mais, par un effet de dilution occasionné par des teneurs variables en matière organique et eau résiduelle, les compartiments subissent des variations verticales d'autant plus accusées que l'on tend vers les horizons humifères de surface.

Le tableau III donne la distribution relative du fer dans les cinq principaux compartiments. Ce mode de représentation, qui rapporte le fer de chaque compartiment au fer total, annule la dilution organique et les effets éventuels d'hétérogénéité verticale des matériaux. Il permet d'apprécier les transferts, qui s'effectuent d'un compartiment à un autre. Mais il offre, comme nous le verrons, des inconvénients dans les horizons d'où partent des complexes du fer (horizons A<sub>2</sub>) et dans ceux où ils s'accumulent (horizons B<sub>Fe</sub>).

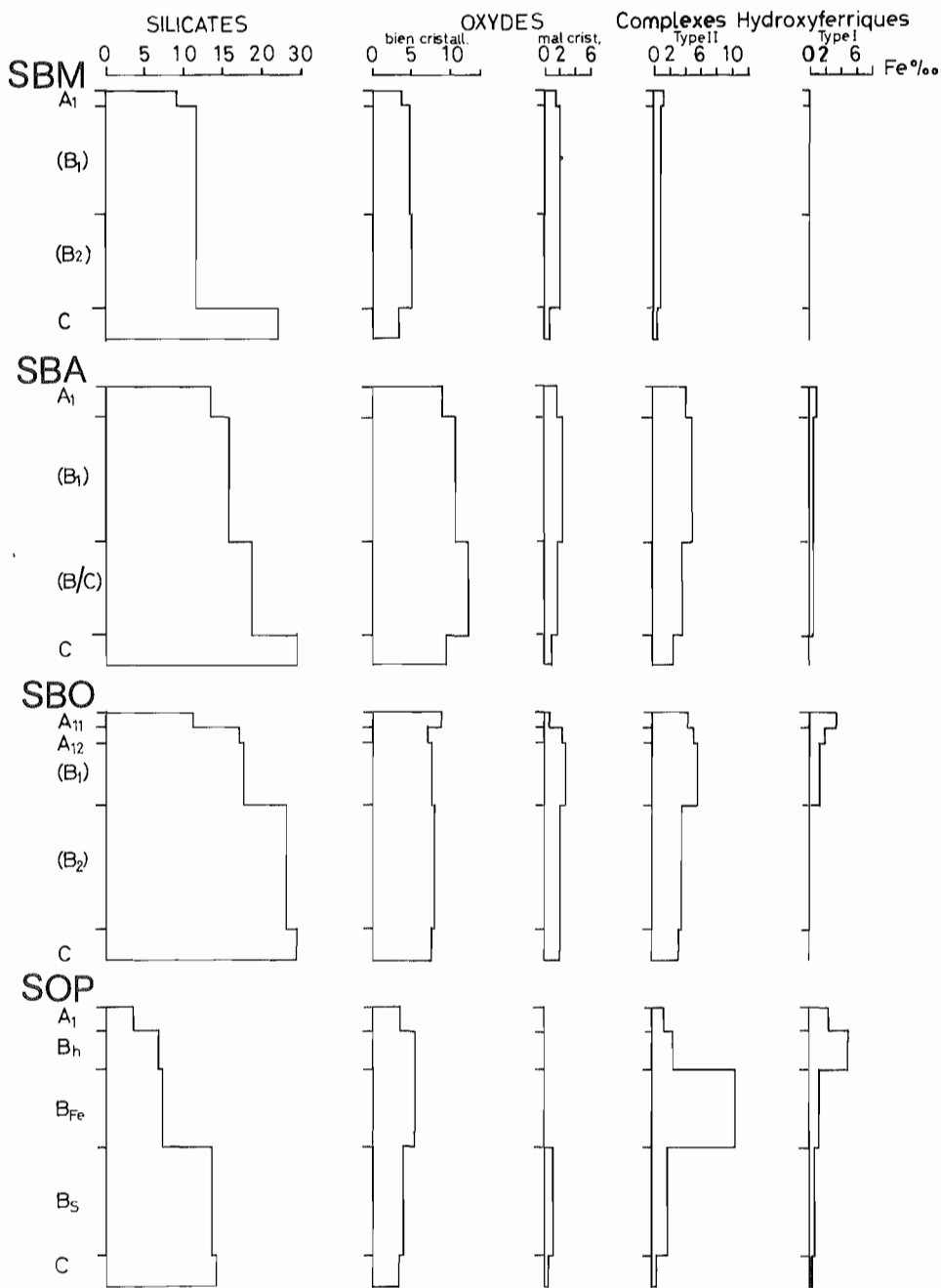


FIGURE 2. — Fer des silicates, des oxydes et des complexes, exprimé en ‰ du sol. S.B.M. = sol brun mésotrophe; S.B.A. = sol brun acide; S.B.O. = sol brun ocreux; S.O.P. = sol ocre podzologique.

*Fe in silicates, oxides and organic complexes, expressed in mg per g of soil.*

## 2. ACTION DES RÉACTIFS

Il apparaît, sur la figure 1, que pour tous les horizons des sols, les teneurs correspondant au fer extrait par le tétraborate, l'EDTA, l'oxalate et le CBD s'ordonnent toujours de la même façon. L'extraction croissante depuis le premier réactif jusqu'au dernier est un fait constant dans tout échantillon de sol, pourvu qu'il comporte une phase d'oxydes (ou d'oxyhydroxydes) non négligeable.

La position des courbes relatives à l'extraction du fer par le pyrophosphate est plus soumise à variations. Trois cas sont à considérer :

(1) dans le sol brun mésotrophe, peu organique, le pyrophosphate extrait moins de fer que l'EDTA. Ce comportement est typique de tout échantillon dépourvu, ou presque, en composés organiques, ainsi que nous l'avons noté lors de l'étude d'un sol ferrallitique, et de l'horizon  $A_{29}$  d'un sol lessivé glossique (JEANROY *et al.*, 1983). Comme la même observation a pu être reproduite sur des oxydes de fer de cristallinité variable, synthétisés au laboratoire (JEANROY, 1983), on doit admettre que l'inégalité  $Fe_e > Fe_p$  caractérise les milieux minéraux.

(2) lorsque les sols deviennent plus humifères, les teneurs correspondant au fer extrait par le pyrophosphate sont intermédiaires entre celles obtenues par l'EDTA et l'oxalate. C'est le cas du sol brun acide et du sol brun ocreux.

Ceci confirme que le pyrophosphate est bien un agent efficace d'extraction des formes du fer liées à l'influence de la matière organique (McKEAGUE *et al.*, 1971).

(3) les courbes du fer extrait par l'oxalate et le pyrophosphate sont confondues dans les horizons  $A_1$ ,  $B_h$  et  $B_{Fa}$  du sol ocre podzolique. Le rapport  $Fe_p/Fe_o$ , voisin de 1, est assez caractéristique des horizons  $B_h$  des sols podzoliques développés sur roches cristallines (MOUGENOT, 1980), et même sur des matériaux gréseux, pauvres en oxydes de fer hérités, comme les sables de Fontainebleau (ROBIN *et al.*, 1981)..

Ainsi, en milieu podzolique, on atteint une situation limite décrivant la participation croissante de composés organiques dans l'élaboration d'associations complexes avec le fer.

## 3. EVOLUTION DES FORMES DU FER : INTERPRÉTATION GÉNÉTIQUE

*Sol brun mésotrophe* : la discontinuité entre l'arène isovolume (C) et l'horizon ( $B_2$ ) déjà révélée par l'écart des teneurs en fer total (figure 1) se matérialise par une distribution relative différente du fer silicate et du fer oxyde (figure 2).

Dans l'arène à structure conservée, les silicates ferromagnésiens manifestent une faible transformation : le fer libre n'y représente que 15 % du fer total (tableau III). Dès l'horizon  $B_2$ , leur altération s'intensifie et conduit à l'individualisation d'une plus grande part d'oxyhydroxydes (goethite) bien cristallisés (25 %) ou imparfaitement structurés (11 %).

Depuis l'horizon ( $B_2$ ), base de l'horizon cambique, jusqu'au mull ( $A_1$ ), le fer des silicates et le fer des oxyhydroxydes bien cristallisés restent constants (tableau III). Les seules modifications concernent la distribution relative des oxyhydroxydes mal cristallisés et amorphes et des complexes hydroxyferriques de type II. Les premiers décroissent au profit des seconds, le rapport  $Fe_p/Fe_o$  étant maximal en  $A_1$  (figure 1).

Dans ce sol biologiquement actif, la matière organique, principalement concentrée dans l'horizon  $A_1$ , n'y provoque pas une plus forte exsudation du fer des silicates que dans l'horizon cambique ( $B_1$ ) et ( $B_2$ ). Par contre, elle favorise la division des phyllosilicates, comme le suggère l'accroissement continu du taux d'argile (tableau I), qui en est le révélateur (LELONG et SOUCHIER, 1970). Ce processus de division affecte aussi les particules d'oxyhydroxydes ferriques les plus mal cristallisés : on assiste à leur amorphisation et au développement de complexes hydroxyferriques, exclusivement de type II, extractibles par le pyrophosphate.

Le fait que le taux de fer extrait par l'EDTA ( $Fe_e/Fe_T$ ) excède la contribution des complexes hydroxyferriques (tableau III) montre bien que l'augmentation des surfaces ferrifères s'accompagne du développement de la phase amorphe (BORGGAARD, 1982). Une partie seulement du fer de ces surfaces serait associée aux composés organiques. On peut en effet penser que ceux-ci sont en quantité insuffisante pour « couvrir » et prendre en charge tout le fer amorphe disponible. Une explication complémentaire serait que les anions minéraux, comme les phosphates, entrent en compétition pour saturer préférentiellement les sites actifs du fer des surfaces.



TABLEAU III. — Distribution relative du fer de chaque horizon en pour cent du fer total. Taux de fer amorphe ( $100 Fe_E/Fe_T$ ).Relative distribution of iron in horizons, expressed as per cent of total iron. Amorphous iron rate ( $100 Fe_E/Fe_T$ ).

	Hor.	Silicates	Oxydes		Complexes hydroxyferriques		$\frac{Fe_E}{Fe_T}$ (x 100)
			Bien cristal.	Mal cristal.	Type II	Type I + chélates	
Sol brun mésotrophe (SBM)	A <sub>1</sub>	60	24	9	6	< 1	9
	(B <sub>1</sub> )	59	25	10	5	< 1	7
	(B <sub>2</sub> )	60	25	11	4	0	6
	C	85	12	2	1	0	1
Sol brun acide (SBA)	A <sub>1</sub>	46	31	5	15	3	11
	(B <sub>1</sub> )	46	32	6	15	1	8
	(B)/C	50	33	5	11	1	4
	C	65	25	2	7	< 1	3
Sol brun ocreux (SBO)	A <sub>11</sub>	38	31	3	16	13	22
	A <sub>12</sub>	50	21	7	16	6	14
	(B <sub>1</sub> )	50	22	7	17	4	11
	(B <sub>2</sub> )	62	22	5	10	1	4
	C	64	21	5	9	< 1	4
Sol ocre podzolique (SOP)	A <sub>1</sub>	31	34	0	14	21	34
	B <sub>h</sub>	33	26	0	14	26	31
	B <sub>Fe</sub>	30	20	0	45	5	20
	B <sub>s</sub>	65	18	5	10	2	4
	C	78	17	1	3	1	1

*Sol brun acide* : la roche-mère hérite d'une importante contribution (25 % du fer total : tableau III) d'oxyde de fer bien cristallisé, qui est de l'hématite d'origine hydrothermale. Dans l'horizon cambique (B<sub>1</sub>) et (B<sub>2</sub>), les phyllosilicates ferrifères se sont altérés et les taux d'argile, croissant de 8,6 à 11,3 % (tableau I), témoignent de leur division.

Dans l'horizon cambique, le *fer libre* s'exprime principalement par des oxydes bien et mal cristallisés, et par des complexes hydroxyferriques de type II. L'augmentation, dans l'horizon cambique, des oxydes de fer bien cristallisés, conduit à se demander s'ils peuvent s'y néoformer, alors que, parallèlement, se développe une phase de complexes hydroxyferriques partiellement amorphes. Ceci est sans doute peu probable. En effet, le CBD, dont dépend la quantification du fer des oxydes bien cristallisés, n'accède aux oxydes (hématite) intergranulaires des assemblages polycristallins, et à ceux inclus dans les plans de clivage des micas, que si les minéraux se déchaussent et les macrophyllites se divisent en s'exfoliant. Nous pensons que le gain d'oxydes de fer bien cristallisés déduit de l'extraction CBD, est plutôt dû à la libération de cristallites qui, dans la roche-mère, sont séquestrées dans des phyllites ou à l'interface des minéraux constituant des fragments polycristallins de roche, de la taille des sables et limons.

Il en résulterait que les oxydes mal cristallisés et les complexes organiques hydroxyferriques seraient les seules formes dérivant directement du fer libéré lors de l'altération des silicates ferromagnésiens. La prépondérance des seconds sur les premiers est l'indice de l'influence de la matière organique acide, qui commence, avec ce sol, à s'incorporer profondément au profil. Son action est nette dans le mull acide (horizon A<sub>1</sub>), où commencent à se différencier des complexes hydroxyferriques de type I et des chélates du fer.

Dans tous les horizons, le taux de fer amorphe ( $Fe_E/Fe_T$  - tableau III) est inférieur au taux de fer de l'ensemble des complexes organo-ferriques. Ce fait peut signifier que les associations

organo-ferriques comportent une part de fins cristallites d'hydroxydes. Ceux-ci seraient, à l'évidence, proportionnellement plus abondants à la base de l'horizon cambique que dans le mull.

*Sol brun ocreux* : la figure 2 montre bien la prépondérance du fer des silicates. Ceux-ci s'altèrent en deux temps : un premier palier est atteint dans les horizons (B) et  $A_{12}$ , un second dans le moder (horizon  $A_{11}$ ) très organique et très acide (tableau I). Le fer libéré ne participe pas à la formation d'oxydes bien cristallisés, sauf apparemment en  $A_1$  (tableau III). L'augmentation brutale du fer des oxydes bien cristallisés en  $A_1$  peut s'expliquer de deux façons. S'agissant d'un horizon très humifère, il comporte sans doute des complexes humiques du fer, dont l'extractibilité est incompatible avec le pH de l'oxalate. Ceci entraînerait une surévaluation du compartiment « fer oxyde bien cristallisé ». L'autre hypothèse rejoint celle évoquée à propos du sol brun acide, à savoir l'existence éventuelle d'oxydes séquestrés dans les silicates, et donc inaccessibles au réactif CBD.

En considérant la distribution du fer depuis la roche-mère jusqu'à l'horizon  $A_{12}$ , et en négligeant la faible augmentation du fer des oxydes mal cristallisés, il apparaît que le fer complexe organique représente à lui seul tout le fer libéré par l'altération des silicates. Il s'agit surtout des complexes hydroxyferriques de type II, dont le développement marque un léger maximum dans l'horizon (B<sub>1</sub>) de teinte ocreuse.

Dans le moder ( $A_{11}$ ), l'acidité jointe aux teneurs élevées en matières organiques (tableau I) inhibe la cristallisation de particules d'oxydes ferriques et favorise la genèse de complexes hydroxyferriques de type I et chélates largement représentés. C'est dans l'horizon  $A_1$  que ces complexes sont les plus abondants, mais le rapport  $Fe_6/Fe_7$ , également maximum (figure 1) indique qu'au stade des sols brun ocreux, la mobilité du fer complexé n'est pas évidente.

Par rapport au sol brun acide, la phase ferrique amorphe ( $Fe_6/Fe_7$ ) marque une nette extension dans les horizons de surface. Mais, là encore, le fer amorphe est loin d'être équivalent au fer des complexes, notamment dans les horizons profonds. Cela suggère la possibilité de dispersion, lors des extractions pyrophosphate, de très fins hydroxydes cristallisés.

*Sol ocre podzolique* : la redistribution du fer est flagrante, si l'on considère sur la figure 1, l'évolution verticale de son extractibilité par les réactifs, et surtout la courbe du fer total, qui reflète une *accumulation de fer* en  $B_{Fe}$ . Cette accumulation se fait en deux étapes distinctes. La première correspond à l'horizon  $B_{1n}$ , où l'efficacité du tétraborate passe par un maximum, la seconde en  $B_{Fe}$ , où l'extractibilité par le pyrophosphate, l'oxalate et le CBD culmine, ainsi que le fer total.

Ces redistributions causent des variations verticales artificielles des formes du fer dans le profil. En effet, comme les données du tableau III sont relatives au fer total présent dans chaque horizon, il est certain que dans l'horizon  $A_1$ , appauvri, le fer attribuable aux minéraux résiduels (silicate et oxydes de fer bien cristallisés) voit son pourcentage s'élever relativement. Inversement, dans l'horizon  $B_{Fe}$ , d'accumulation maximum, le pourcentage de fer attribuable aux minéraux se trouve abaissé par la simple dilution du fer redistribué.

Toutefois, nous observons sur la figure 2, que les silicates s'altèrent intensément. En  $B_s$ , l'incorporation profonde de composés organiques, principalement fulviques, limite le développement du fer oxyde mal cristallisé, et favorise plutôt les complexes hydroxyferriques, qui deviennent prédominants en  $B_{Fe}$ . Leur abondance dans cet horizon s'explique par la double contribution du fer libéré sur place et du fer redistribué, résultant de la migration de complexes hydrosolubles depuis les horizons superficiels.

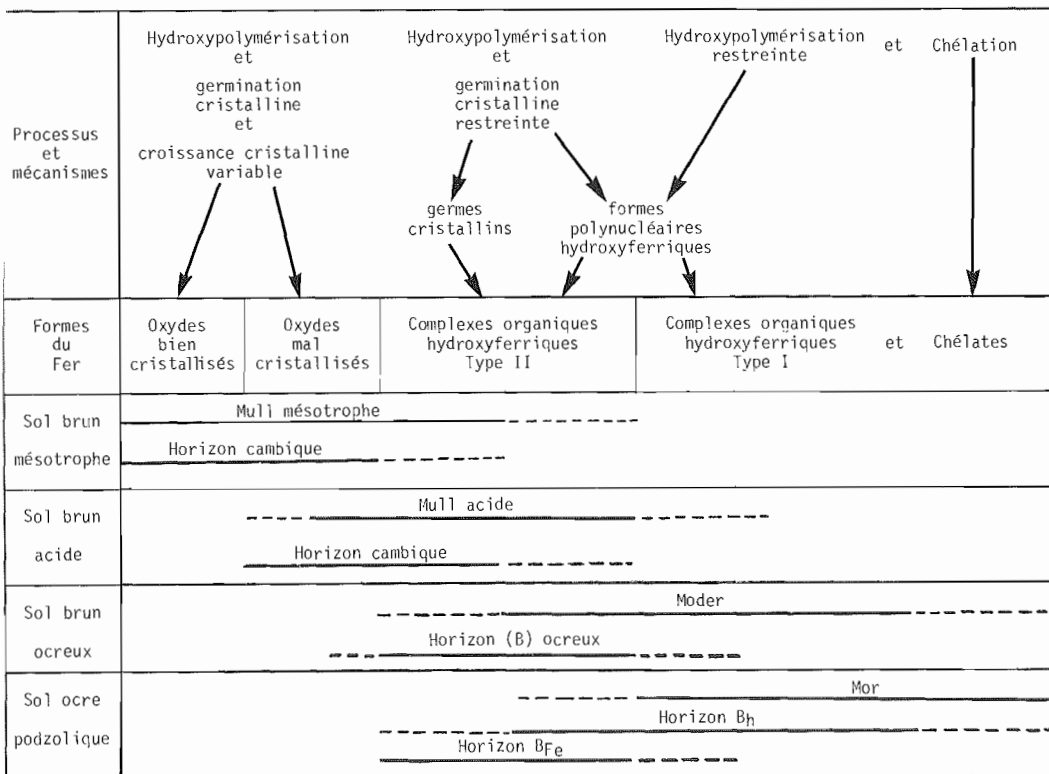
En  $B_{1n}$ , les complexes hydroxyferriques de type I et les chélates prennent le relai des formes plus polymérisées, que constituent les complexes hydroxyferriques de type II. Dans le mor ( $A_1$ ), l'amorphisation ( $Fe_6 = Fe_7$ ) et la constitution de complexes les moins polynucléaires à l'égard du fer deviennent des faits remarquables. Tout se passe comme si les substances organiques acides du mor exerçaient un effet antipolymérisant à l'égard du fer libéré par l'altération des silicates. C'est dans l'humus acide que se forment les complexes organiques du fer les plus proches des chélates. Les accumulations en  $B_n$  et  $B_{Fe}$  dépendent des conditions physicochimiques et biologiques, qui président à la migration des chélates hydrosolubles.

*Les complexes hydroxyferriques peu polymérisés de type I, extractibles par le tétraborate, s'accumulent en  $B_{1n}$ .* Ce réactif apparaît donc bien adapté au diagnostic de l'horizon (BRUCKERT

TABLEAU IV. — Genèse des diverses formes du fer dans les sols.  
Evolution of the various iron forms in soils.

Fer libéré  
des réseaux des silicates

Effet croissant de l'acidité et des ligands organiques



et SOUCHIER, 1975). C'est précisément dans ces types d'horizons, y compris dans les podzols (JEANROY, 1983), que le rapport  $Fe_e/Fe_o$  livre ses valeurs maximales (0,65 - figure 1), en opposition avec les plus faibles rapports en  $B_{Fe}$  (0,10) et  $B_s$  (0,18). Nous suggérons l'utilisation de ces rapports comme critère de distinction des horizons spodiques.

## V. CONCLUSIONS

La distribution des formes du fer dans les quatre sols étudiés montre que le fer libre sortant des structures des silicates peut présenter une grande variabilité d'état, depuis les formes d'oxydes mal cristallisés jusqu'aux complexes organiques du fer. Les oxydes (ou oxyhydroxydes) mal cristallisés, que l'on peut aussi appeler fer oxyde cryptocristallin (GUILLET et SOUCHIER, 1979) prédominent dans le sol brun mésotrophe peu organique, tandis que les associations organo-ferriques constituent les formes pédologiques quasi exclusives des horizons  $A_r$ ,  $B_h$  et  $B_{Fe}$  du sol ocre podzolique.

Cette évolution des formes du fer depuis les sols brunifiés jusqu'aux sols podzolisés est essentiellement due à l'action des composés organiques, agissant comme inhibiteurs du développement des oxyhydroxydes cristallisés (SCHWERTMANN *et al.*, 1968; KODAMA et SCHNITZER, 1977).

On peut concevoir que, selon l'influence des substances organiques, le fer libéré lors de l'altération puisse se présenter sous tous les états transitoires possibles entre les deux pôles extrêmes que seraient les formes chélates, c'est-à-dire les complexes formés par la coordination d'un atome par les seuls ligands organiques, et les oxyhydroxydes cristallisés.

On peut penser que ces formes intermédiaires constituent des associations colloïdales mixtes, formées de polymères hydroxyferriques reliés entre eux par des ponts organiques. La contribution relative des composés organiques prend une importance considérable. Une abondance de plus en plus grande des macromolécules humiques de liaison aurait pour effet de restreindre le développement spatial des formes polynucléaires hydroxyferriques; à la limite, on atteindrait l'état chélate. Si les substances humiques deviennent de moins en moins abondantes, on peut admettre que des germes cristallins tendent à apparaître au sein de l'association; à la limite, quand la matière organique est quasi absente, il n'y a plus obstacle aux croissances cristallines d'oxyhydroxydes ferriques.

En résumé, le tableau IV présente un schéma explicatif du mode de genèse des diverses formes du fer libre, telles qu'elles peuvent être évaluées à l'aide des réactifs chimiques.

En milieu peu organique et peu acide, les oxyhydroxydes bien ou mal cristallisés se néoforment, comme en témoigne l'analyse du sol brun mésotrophe.

En milieu organique, l'édification d'associations complexes entre des entités polynucléaires hydroxyferriques et des composés organiques fixés sur leurs surfaces devient le processus dominant. Dans le sol brun acide, et notamment dans l'horizon cambique, la présence d'oxydes mal cristallisés d'une part, et de germes cristallins fixant des composés organiques et peptisables par le pyrophosphate d'autre part, traduit une influence encore modérée des substances organiques. Celles-ci ne font pas encore totalement obstacle à une évolution vers une phase d'oxyhydroxydes micro-cristallins.

Avec l'augmentation du stock organique, les croissances cristallines se trouveraient d'abord partiellement (horizon (B) du sol brun ocreux), puis totalement inhibées (horizon B<sub>Fe</sub> du sol ocre podzolique). Mais des germes cristallins, incapables de croître, pourraient encore prendre naissance. Par contre, dans les horizons très organiques et acides, comme en A<sub>1</sub> du sol brun ocreux, en B<sub>h</sub> du sol ocre podzolique, et plus encore, dans le mor de ce dernier sol, la germination cristalline serait à son tour inhibée. Les complexes organiques du fer, en majorité extractibles par le tétraborate, deviennent les seules phases ferriques, qui s'individualisent lorsque le fer quitte les structures cristallines des silicates.

Au terme de cette étude, il nous semble utile de préconiser la méthode décrite, car elle présente un double intérêt pédogénétique et taxonomique : outre les informations essentielles concernant la géochimie du fer, cette méthode d'étude, basée sur l'emploi d'une gamme de réactifs chimiques, apporte des précisions sur les critères d'évaluation des horizons diagnostics.

*Reçu pour publication : Février 1984.*

*Accepté pour publication : Septembre 1984.*

## SUMMARY

### EVALUATION OF IRON FORMS BY CHEMICAL EXTRACTANTS : APPLICATIONS TO BRUNIFIED AND PODZOLIC SOILS

*With total iron and Fe extractable by citrate-bicarbonate-dithionite, oxalate, pyrophosphate and tetraborate, five soil iron compartments can be defined. Fe in silicates, in well-crystallized and poorly-crystallized oxides, respectively correspond to the differences  $Fe_{total} - Fe_{CBD}$ ,  $Fe_{CBD} - Fe_{oxalate}$ ,  $Fe_{oxalate} - Fe_{pyro}$ . The hydroxyferric organic complexes are assumed to be of two types. The more polymerized hydroxyferric complexes (Type II) are quantified by the difference  $Fe_{pyro} - Fe_{tetra}$ . The less polymerized*

hydroxyferric complexes (Type I) and monomeric Fe(III)-organic complexes (close to chelates) are extractable by tetraborate and quantified by this reagent. EDTA Na<sub>4</sub> at pH 10 extracts mineral and organic amorphous iron. The efficiency of these different chemical reagents in regard with the iron compartments is summarized in Table II.

The extractants were applied to three brunified soils and a podzolic soil. Fe extractions are illustrated on figure 1. For all the soils, the relative efficiency of the iron extractants was as follows: dithionite > oxalate > EDTA > tetraborate. The curves of Fe extracted by pyrophosphate varied. In the Sol brun mésotrophe, the rate of pyrophosphate extractable iron was lower than EDTA extractable iron. For the two other brunified soils (sol brun acide and sol brun ocreux) the rate of pyrophosphate extractable iron was higher than EDTA extractable iron, and lower than oxalate extractable iron. These results suggest that the hydroxyferric complexes are not only in amorphous form.

The distribution of the various iron forms in brunified and podzolic soil horizons depends on the organic matter contents which have a great influence upon the organization of hydroxyferric polymers that are formed when silicates are weathered. As indicated on Figure 2 and in Table III, there are few organic-Fe complexes in a sol brun mésotrophe, poor in organic matter, where iron especially individualized as well - or poorly - crystallized oxides.

In the sol brun acide and the sol brun ocreux, the most abundant organic matter favors the development of hydroxyferric complexes. The largest development of these complexes happened in spodic and A<sub>1</sub> horizons of the sol ocre podzolique.

## Bibliographie

- BARIL (R.) et BITTON (G.), 1969 — *Can. J. Soil Sci.*, 59, 1-9.
- BARTOLI (F.), JEANROY (E.) et VEDY (J.-C.), 1981 — In : « Migrations organo-minérales dans les sols tempérés ». *Coll. Int. CNRS n° 303*, 281-289.
- BASCOMB (C.-L.), 1968 — *The J. Soil Sci.*, 19 (2), 251-268.
- BLUME (H.-P.) et SCHWERTMANN (U.), 1969 — *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 33 (2), 438-444.
- BORGGAARD (O.-K.), 1976 — *The J. Soil Sci.*, 27 (4), 478-486.
- BORGGAARD (O.-K.), 1982 — *The J. Soil Sci.*, 33, 443-449.
- BRUCKERT (S.) et METCHE (M.), 1972 — *Bull. E.N.S.A.I.A. Nancy*, 14 (2), 263-275.
- BRUCKERT (S.) et SELINO (D.), 1978 — *Pédologie, Gand*, XXVIII (1), 46-59.
- BRUCKERT (S.) et SOUCHIER (B.), 1975 — *C.R. Acad. Sci. Paris*, 280 D, 1361-1364.
- DUCHAUFOR (Ph.) et SOUCHIER (B.), 1965 — *Pédologie, Gand*, XI (2), 143-158.
- FEY (M.-V.) et LEROUX (J.), 1975 — In : *Proc. Int. Clay Conf.*, 451-463.
- GRAY (H.-B.) et SCHUGAR (H.-J.), 1975 — In : *Inorganic biochemistry*. Eichhorn ed., Elsevier Publ., 102-118.
- GUILLET (B.) et SOUCHIER (B.), 1979 — In : *Pédologie*. Tome II. Constituants et Propriétés du sol. Bonneau M. et Souchier B. Ed. Masson Publ., 16-37.
- JEANROY (E.), 1974 — *Analisis*, 2 (10-11), 703-712.
- JEANROY (E.), 1983 — Diagnostic des formes du fer dans les pédogenèses tempérées. Evaluation par les réactifs chimiques d'extraction et apports de la spectrométrie Mössbauer. Thèse Doct. d'Université, Univ. Nancy I, 157 p.
- JEANROY (E.) et GUILLET (B.), 1981 — *Geoderma*, 26, 95-105.
- JEANROY (E.), GUILLET (B.), DELCROIX (P.) et JANOT (Ch.), 1983 — *Science du sol* 3-4, 185-194.
- KODAMA (H.) et SCHNITZER (M.), 1977 — *Geoderma*, 19, 279-291.
- LELONG (F.) et SOUCHIER (B.), 1970 — *Bull. Serv. Carte Géol. Als. Lorr.*, 23 (3-4), 113-143.
- MADEIRA (V.) et JEANROY (E.), 1984 — *Can. J. Soil Sci.* (sous presse).
- McKEAGUE (J.-A.), 1967 — *Can. J. Soil Sci.*, 47, 95-99.
- McKEAGUE (J.-A.), BRYDON (J.-E.) et MILES (N.-M.), 1971 — *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 35 (1), 33-38.
- McKEAGUE (J.-A.) et SCHUPPLI (P.-A.), 1982 — *Soil Science*, 134 (4), 265-270.
- MEHRA (O.-P.) et JACKSON (M.-L.), 1960 — *Clays Clay Miner.*, 7, 317-327.
- MOUGENOT (B.), 1980 — Les apports loessiques et limoneux sur les versants des Vosges alsaciennes. Différenciation pédogénétique et influence sur les réserves hydriques des sols. *Mém. D.E.A. Univ. Nancy I*, 38 p. (doc. inédit).
- ROBIN (A.-M.), BRUCKERT (S.) et DUPUIS (Th.), 1981 — *Science du sol (Bull. A.F.E.S.)*, 4, 331-345.
- SCHUPPLI (P.-A.), ROSS (G.-J.) et McKEAGUE (J.-A.), 1983 — *Soil Sci. Soc. Amer. J.*, 47, 1026-1083.
- SCHWERTMANN (U.), 1964 — *Zeitsch. Pflanzenern. Bodenkd.*, 105, 195-202.
- SCHWERTMANN (U.), 1973 — *Can. J. Soil Sci.*, 53, 244-246.
- SCHWERTMANN (U.), FISCHER (W.-R.) et PAPENDORF (H.), 1968 — In : *Trans. 9th Int. Cong. Soil Sci.*, Adelaïde, 1, 645-655.

