

Mobilisation du fer et d'autres éléments minéraux majeurs d'un sol en présence d'acide lactique

E. LEFEBVRE-DROUET
M.F. ROUSSEAU-DJABRI
R. BETREMIEUX

RÉSUMÉ

La mobilisation du fer et d'éléments majeurs d'un sol, sous l'action d'un acide organique biodégradable (acide lactique) et d'un acide minéral témoin (HCl), a été étudiée dans des dispositifs de percolation sur des mélanges terre et sable, à l'obscurité et à 25°C.

Les résultats obtenus ont montré que selon la nature de l'acide et les conditions physico-chimiques (pH), divers mécanismes interviennent.

Avec HCl, la mobilisation de tous les éléments minéraux se fait uniquement par action des protons (acidolyse). Le fer est mobilisé à l'état de cation ferrique, quand le pH est inférieur à 2.

Avec l'acide lactique, du fait de sa biodégradabilité, plusieurs mécanismes interviennent. Les éléments alcalins, alcalino-terreux et l'aluminium sont solubilisés par acidolyse comme avec HCl. Mais la mobilisation des éléments réductibles s'effectue simultanément par voie biologique : une réduction bactérienne se développe au cours de la biodégradation de l'acide, en particulier tant que le pH est supérieur à 4 ; pendant cette période, la solubilisation du fer principalement à l'état ferreux est maximum. Quand le pH est inférieur à 4, le fer migre en majorité à l'état ferrique, sans doute essentiellement sous la forme de complexes par action de l'acide ou de ses métabolites.

MOTS-CLÉS : acide lactique - biodégradation - acidification - fer - réduction

MOBILIZATION OF IRON AND OTHERS INORGANIC ELEMENTS OF A SOIL IN THE PRESENCE OF LACTIC ACID

The action of biodegradable organic acid (lactic acid) on the mobilization of iron and other inorganic elements for one soil was compared to that of an inorganic acid (HCl).

The experiments consisted in percolating various acid solutions through mixtures of soil and sand at 25°C in the darkness.

The results obtained showed the various mechanisms involved according to the nature of the acid tested.

With HCl all the inorganic elements moved down only by a mechanism of acidification. Iron was mobilized as a ferric cation when pH was below 2.

Several mechanisms were involved with lactic acid because of its biodegradability. The alkaline, alkaline-earth and aluminium elements were eliminated by acidification as with HCl. However, reducible elements were mobilized biologically through bacterial

reduction, which was observed as long as pH was above 4. The solubilization of iron, mainly in a ferrous form, was maximum during this fermentation period. When pH decreased below 4, most of the iron was mobilized as a ferric complex through the action of the acid or its metabolites.

KEY-WORDS : lactic acid - biodegradation - acidification - iron - reduction.

INTRODUCTION

Les études concernant la mobilisation des éléments minéraux d'un sol et plus particulièrement les éléments réductibles, en présence de substances organiques biodégradables, ont déjà fait l'objet de nombreuses publications. BETREMIEUX (1951) a attiré l'attention sur les phénomènes d'oxydo-réduction associés à la décomposition de matières organiques dans un sol saturé qui intervenaient dans les processus de migration et de dépôt du fer et du manganèse.

LOSSAINT (1959) a observé que la mobilisation du fer au cours de la décomposition des litières forestières dépendait du type de litières (feuillus ou résineux) et en particulier de la teneur et de la nature des substances hydrosolubles. Mais quelle que soit la nature de la litière, la mobilisation du fer était toujours plus forte en conditions anaérobies. BRUCKERT (1970) a bien montré que certaines des substances hydrosolubles, produites par les litières et les humus de type mull et mor, étaient des acides organiques dont des acides aliphatiques à faible masse moléculaire tels que formique, acétique, lactique, citrique, succinique, etc..., qui se retrouvent dans les sols et peuvent jouer un rôle important dans la mobilisation du fer (McKEAGUE *et al.*, 1986).

En conditions d'hydromorphie, la fermentation et la respiration anaérobies sont favorisées et l'acide lactique peut être produit en grande quantité (BERTHELIN et KOGBLEVI, 1974 ; VEDY et BRUCKERT, 1979). La mobilisation des éléments réductibles est beaucoup plus intense qu'en milieu aéré, et se fait par divers processus :

a) une réduction d'origine purement microbienne, soit par réduction bactérienne directe soit par action indirecte des produits de leur métabolisme (BERTHELIN et DOMMERGUES, 1972 ; BERTHELIN 1982 ; MUNCH et OTTOW, 1983 ; GHIORSE, 1988) ;

b) une mobilisation sous forme de complexes organo-métalliques formés avec les produits résultant de la fermentation, principalement des acides organiques de faible masse moléculaire.

L'action, plus ou moins complexante, de ces acides a été également étudiée (RAZZAGHE-KARIMI, 1974) ; mais les phénomènes se produisant au cours de leurs biodégradation l'ont été beaucoup moins, or ceci peut être très important, surtout en conditions hydromorphes (CHEIKHZADEH-MOSSADEGH, 1981).

L'étude présentée consiste en la comparaison, au laboratoire, de l'action d'un acide organique biodégradable (acide lactique) présent en quantité relativement importante dans les sols hydromorphes et d'un acide minéral choisi comme référence (HCl). Ceci permet de préciser le rôle respectif des processus d'acidification et de réduction sur la mobilisation d'éléments réductibles (Fe, Mn) ou non (Na, K, Ca, Mg, Al).

I. MATÉRIEL ET MÉTHODES

1. Protocole expérimental

Les expériences sont réalisées sur colonnes de terre, par percolation de diverses solutions acides, en conditions contrôlées de température ($25 \pm 1^\circ\text{C}$) et à l'obscurité. La durée totale de l'essai est de 27 semaines. Les traitements comportent trois répétitions.

a) Dispositif

Cinquante grammes de terre tamisée à $500 \mu\text{m}$ légèrement humidifiée, sont intimement mélangés à 150 g de sable de Fontainebleau lavé aux acides et de même granulométrie. Le mélange est mis en colonnes de verre (figure 1), qui sont alors amenées à la capacité au champ avec la solution de percolation.

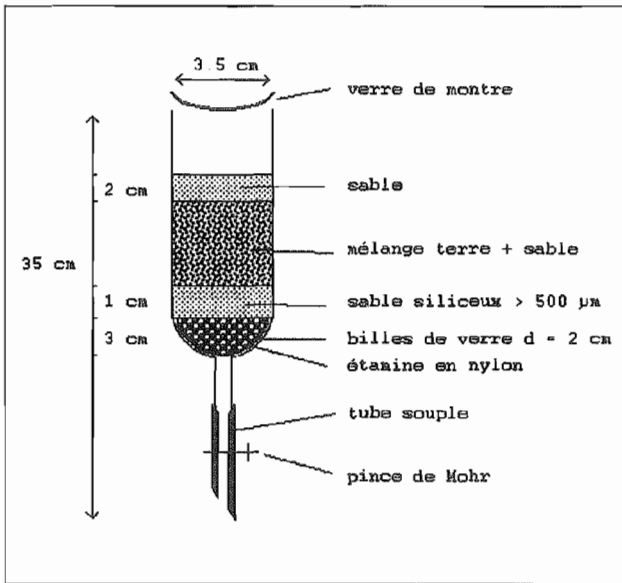


Figure 1 :
Description du dispositif
expérimental
Diagram of the experimental
device

b) Matériau

La terre utilisée provient de l'horizon B d'un sol brun lessivé sur limon (luvisol de la classification FAO) dont les caractéristiques sont présentées dans le tableau I.

Le taux de calcium échangeable est supérieur à la C.E.C. du fait qu'une faible quantité de CaCO_3 est dissociée par l'acétate d'ammonium.

c) Percolations

Elles sont effectuées par diverses solutions d'acide lactique et chlorhydrique (tableau II). Chaque semaine, les volumes apportés sont de 20 ml par jour avec un débit d'écoulement moyen de deux gouttes par minute et ceci pendant 5 jours consécutifs.

La concentration de $2 \cdot 10^{-2} \text{ N}$ a été choisie car elle correspond à la concentration maximum pouvant exister dans le sol. ROBERT et BERTHELIN (1986) signalent que les concentrations en acides organiques sont de l'ordre de 10^{-3} à 10^{-5} N mais peuvent

être plus élevées localement. BERTHELIN et KOGBLEVI (1974) ont trouvé, lors d'expériences en laboratoire, des concentrations en acides organiques (lactique et succinique) de l'ordre de 1,5 meq pour 100 ml d'effluent.

Tableau I : Caractéristiques du sol utilisé
Soil characteristics

pH	7,4 (traces de CaCO ₃)						
C.E.C. (meq/100 g)	12,9						
Cations échangeables (meq/100 g)	K 0,29	Na 0,2	Ca 16,5	Mg 1,17	Mn 0,08	Al 0,27	Fe
Oxydes libres (%) Deb Tamm					0,40 -	- 0,35	1,49 0,16
Éléments totaux %					0,50	6,20	2,49

Afin de mettre en évidence le rôle de l'activité microbienne sur la mobilisation du fer, une série d'expériences est effectuée en ajoutant à la solution d'acide lactique un inhibiteur de fermentation (blocage du transport des électrons chez les micro-organismes), l'azide de sodium, à la concentration de 0,05 %. Le pH de la solution est alors de 3,4. Pour obtenir une meilleure comparaison avec la solution d'acide lactique seul, celle-ci est ajustée au même pH par addition de soude.

Tableau II : Protocole des différents essais
Protocol of the various experiments

acides	concentration 0,02 M	azide Na 0,05 %	chlorhydrate d'hydroxylamine 0,2 %	pH
chlorhydrique	+	-	-	1,7
lactique	+	-	-	2,7
lactique (+NaOH)	+	-	-	3,4
lactique	+	+	-	3,4
lactique	+	+	+	3,4
lactique	+	-	+	3,4

Pour mesurer l'importance des phénomènes de la réduction microbienne, une comparaison a été effectuée avec un réducteur chimique, le chlorhydrate d'hydroxylamine ajouté à la solution d'acide lactique à une teneur de 0,2 %.

2. Analyses

La capacité d'échange et les cations échangeables sont déterminés après extraction par une solution d'acétate d'ammonium N à l'exception de l'aluminium qui l'est par une solution de KCl N.

Les différents oxydes libres de Fe, Mn et Al sont caractérisés par les méthodes suivantes :

- Deb (1950) pour les oxydes plus ou moins bien cristallisés et amorphes (citrate, dithionite, bicarbonate de Na),
- Tamm (1922) pour les oxydes amorphes et mal cristallisés (oxalate, acide oxalique),
- la différence entre les résultats de ces deux méthodes donne les oxydes bien cristallisés.

Les éléments totaux sont analysés après mise en solution par l'acide fluorhydrique.

Sur les percolats prélevés chaque semaine sont réalisées les mesures de pH et les déterminations des éléments minéraux après minéralisation et solubilisation du résidu par l'acide chlorhydrique. Les éléments alcalins sont dosés par spectrophotométrie d'émission de flamme, les éléments alcalino-terreux, l'aluminium et le manganèse par spectrométrie d'absorption atomique, et le fer par colorimétrie à l'ortho-phénantroline (CHARLOT, 1978).

Afin de déterminer les états du fer, les percolats d'une série de colonnes sont prélevés quotidiennement dès que les 20 ml ont percolé. Le fer ferreux en présence de fer ferrique est dosé aussitôt par colorimétrie à l'ortho-phénantroline après complexation par le fluorure d'ammonium (LEFEBVRE-DROUET et BETREMIEUX, 1984).

3. Expression des résultats

Les quantités des cations solubilisés sont exprimées en pourcentage :

- des teneurs initiales en cations échangeables pour les alcalins et les alcalino-terreux,
- du fer amorphe et du fer cristallisé,
- du manganèse obtenu par la méthode Deb,
- de l'aluminium déterminé par la méthode Tamm.

II - RÉSULTATS ET DISCUSSION

A) DYNAMIQUE DES ALCALINS ET DES ALCALINO-TERREUX

La solubilisation des alcalins est représentée sur la figure 2 A. Le sodium est entraîné très rapidement dès la première semaine, quelle que soit la nature de l'acide, tandis que le potassium l'est beaucoup plus lentement. La solubilisation de celui-ci ne devient sensible qu'à partir de la cinquième semaine quand la désaturation du complexe adsorbant est importante (100 % pour HCl et 80 % pour l'acide lactique). Ces deux cations sont mobilisés au-delà de leur réserve initialement échangeable, surtout avec HCl.

La dissolution des alcalino-terreux (fig. 2 B et C) commence dès la première semaine. Le calcium échangeable est complètement entraîné après cinq semaines avec HCl et dix avec l'acide lactique. La mobilisation du magnésium échangeable est plus rapide que celle du calcium (quatre semaines avec HCl et six avec l'acide lactique). A la différence du calcium, le magnésium, certainement présent dans la structure cristalline des minéraux, est dissous en continu bien au-delà des quantités échangeables surtout avec HCl.

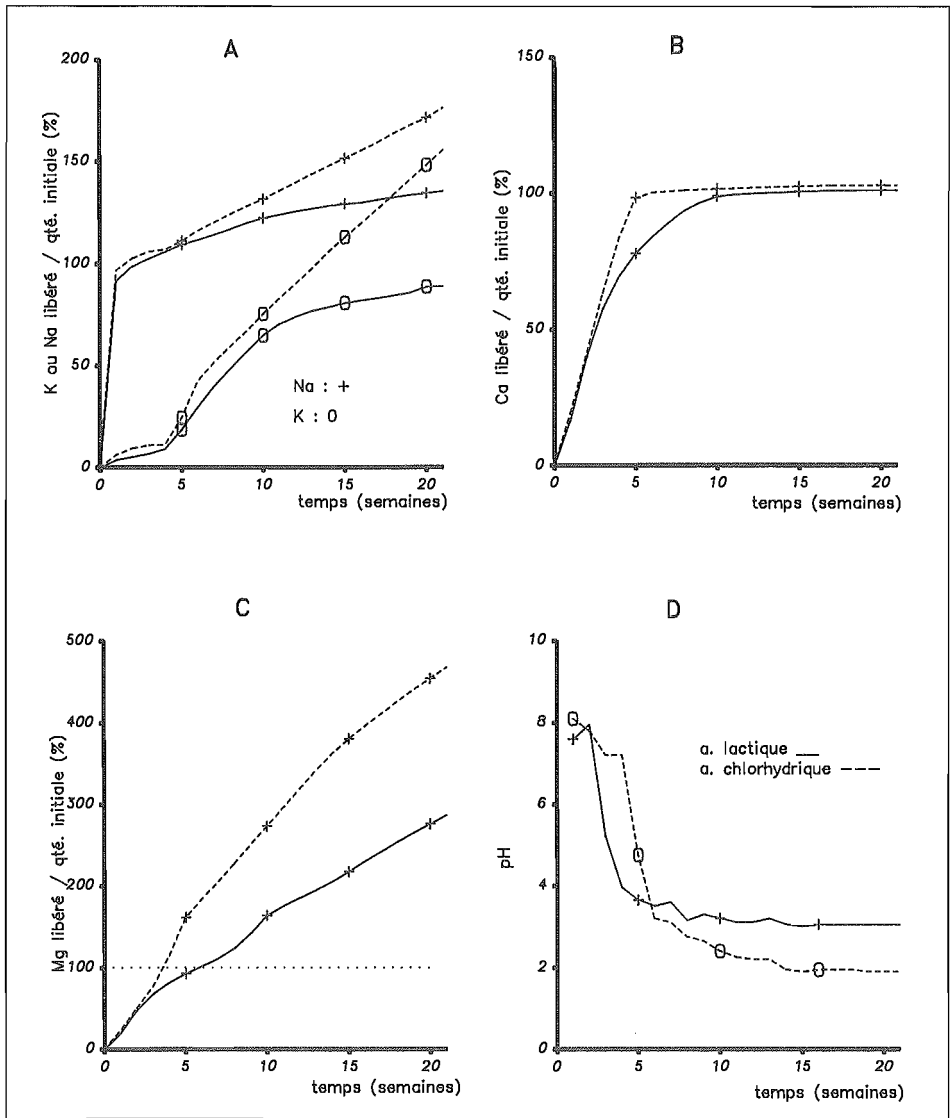


Figure 2 : Solubilisation des éléments minéraux en % des éléments échangeables.
 Solubilization of mineral elements in percent of exchangeable elements
 — acide lactique - - - - acide chlorhydrique

La mobilisation des alcalins et des alcalino-terreux ne concerne donc pas uniquement les cations échangeables mais également une partie des éléments de la structure cristalline des minéraux. Il y a altération de ces minéraux et celle-ci est plus importante avec HCl qu'avec l'acide lactique. Cette mobilisation est donc fonction de la force des acides. A concentration égale 0,02 N, l'acide lactique dont le pK est 3,08 fournit environ dix fois moins de protons que HCl. La variation du pH des filtrats

(fig. 2 D) montre qu'avec HCl, le pH reste plus élevé pendant les quatre premières semaines (durée de l'élimination de Ca), puis décroît brutalement jusqu'à 3 et ensuite lentement pour se stabiliser vers 2. Avec l'acide lactique le pH reste supérieur à 7 pendant les deux premières semaines, baisse dès la troisième semaine aux environs de 5, puis lentement jusqu'à stabilisation vers 3. Il faut noter que le pH des filtrats est la résultante de l'évolution de la solution dans la colonne au cours des percolations.

B) DYNAMIQUE DES ÉLÉMENTS RÉDUCTIBLES

1. Dynamique du fer (fig. 3 A et B)

Le comportement des deux acides est très différent. L'acide lactique apparaît rapidement plus efficace que HCl dans la dissolution du fer.

Avec HCl, la dissolution est nulle tant que la désaturation du complexe adsorbant en cations alcalins et alcalino-terreux n'est pas achevée. Elle commence à partir de la sixième semaine, augmente avec la baisse du pH et ne devient importante et régulière que lorsque ce dernier atteint 2. C'est donc une réaction faisant intervenir uniquement des protons : le fer est essentiellement mobilisé sous forme ferrique, le pH étant inférieur au pKa de Fe^{3+} (2, 3). A la fin du traitement, 60 % du compartiment "fer Tamm" (amorphe) est solubilisé.

Avec l'acide lactique (fig. 3 A et Ba), la dissolution débute dès la deuxième semaine, alors que la désaturation du complexe adsorbant est à peine commencée. La concentration du fer en solution augmente rapidement et passe par un maximum vers la quatrième semaine, puis diminue et se maintient à peu près constante jusqu'à la fin de l'expérience (3 mg par semaine). Contrairement à l'expérience avec l'acide chlorhydrique, pendant les premières semaines le fer est solubilisé principalement à l'état ferreux. Les quantités totales extraites sont nettement plus élevées qu'avec HCl, la totalité du "fer Tamm" et 1,2 % des oxydes cristallisés sont solubilisés. Ces résultats sont en accord avec ceux de MUNCH *et al.* (1978) qui mentionnent une réduction préférentielle des oxydes de fer amorphes par rapport aux oxydes de fer cristallisés.

La mobilisation maximum du fer en présence de l'acide lactique observée pendant la quatrième semaine alors que le pH est aux environs de 5, laisse supposer une réduction bactérienne du fer en conditions anaérobies. Afin de confirmer cette hypothèse, un inhibiteur de fermentation est introduit dans la solution de percolation.

Influence de l'addition d'un inhibiteur de l'activité microbienne

La neutralisation partielle de l'acide lactique diminue notablement son pouvoir solubilisant, mais ne modifie pas l'allure de la courbe (fig. 3 Ba, et 3 Bb). On constate qu'en présence de l'inhibiteur (fig. 3 Bc) le maximum de solubilisation observé précédemment à la quatrième semaine a disparu ; la mobilisation du fer commence également dès la deuxième semaine mais est beaucoup plus lente et plus faible qu'avec l'acide seul. Elle augmente progressivement au fur et à mesure de l'acidification du milieu. Le fer est uniquement solubilisé à l'état de complexe ferrique. Le pH du milieu (résultats non présentés) diminue plus rapidement qu'avec l'acide lactique seul. En effet la biodégradation de ce dernier s'accompagne de réactions d'oxydoréduction au cours desquelles des protons sont consommés. A partir de la septième semaine, le pH des deux solutions se stabilise à 3,7 et les quantités de fer extraites sont très voisines, 1,75 mg par semaine.

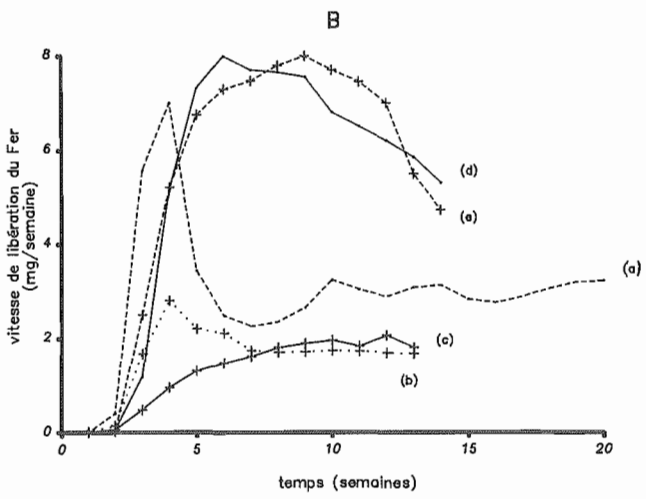
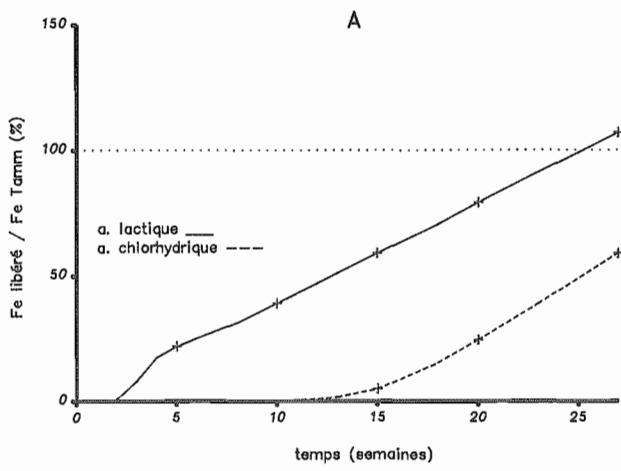


Figure 3 : A : Évolution du pourcentage de fer Tamm solubilisé (oxyhydroxydes amorphes), quantités cumulées.

A : Evolution of the percentage of solubilized Tamm iron.

+ — acide lactique + ---- acide chlorhydrique

B : Mobilisation du fer dans divers traitements. Les résultats sont exprimés en mg de Fe par semaine.

B : Iron mobilization according to different treatments. Results expressed in mg of Fe per week.

- (a) . ---- A. lactique pH 2,7
- (b) + A. lactique pH 3,4
- (c) + — A. lactique + azide de sodium
- (d) — — A. lactique + chlorhydrate d'hydroxylamine
- (e) + ---- A. lactique + azide de Na + chlorhydrate d'hydroxylamine.

Il existerait donc une phase de biodégradation de l'acide lactique pendant laquelle l'activité bactérienne est importante et la mobilisation du fer, principalement à l'état ferreux (85 à 95 %), est maximum. Sa durée est relativement courte, quatre semaines environ tant que le pH du milieu est aux environs de 5.

Quand le pH est inférieur à 5, l'activité microbienne diminue ainsi que la mobilisation du fer. Au fur et à mesure de l'acidification du milieu, jusqu'à pH 4, la quantité de fer solubilisé à l'état ferreux passe de 80 à 50 % et inversement la quantité de fer ferrique augmente.

Quand le pH est stabilisé à 3, la dissolution du fer se fait uniquement à l'état ferrique et sous forme de complexes, et les quantités extraites sont voisines de celles dissoutes par HCl à pH 2, alors que la concentration en protons est environ dix fois plus faible.

Action de l'addition d'un réducteur chimique (fig. 3 B)

L'addition de chlorhydrate d'hydroxylamine à l'acide lactique (fig. 3Bd) augmente considérablement la solubilisation du fer. Le maximum se situe à la cinquième semaine, puis la quantité de fer libérée diminue lentement au cours du temps et se stabilise aux environs de 4 mg par semaine en fin d'expérience.

Le pH des percolats baisse plus rapidement qu'en présence de l'acide seul, il se situe à 4,3 dès la deuxième semaine et se stabilise vers 3,5 à partir de la sixième.

Les quantités de fer extraites sont nettement plus élevées qu'avec l'acide lactique seul. En effet, après treize semaines, la totalité du "fer Tamm" et 4 % des oxydes cristallisés sont extraits contre 43 % du "fer Tamm" avec l'acide lactique pH 3,4.

Afin de vérifier si en présence du réducteur chimique l'activité microbienne est toujours présente, nous avons ajouté au mélange acide plus réducteur l'inhibiteur de fermentation. La figure 3 B(e) montre qu'il n'y a aucun effet, les deux courbes sont très voisines, seul le maximum est décalé. L'action du réducteur est donc prépondérante, tout se passe comme s'il n'y avait pas de fermentation, ce qui est probable, étant donnée l'acidification rapide du milieu (pH 3,5).

Dans ces conditions expérimentales, la dissolution du fer à l'état réduit par addition d'un réducteur chimique est supérieure à la dissolution par réduction bactérienne. Ces résultats sont différents de ceux de KAMURA *et al.* (1963) qui observent l'ordre inverse. Mais nos expériences ne se font pas en anaérobiose stricte, si bien que la réduction est sans doute assurée par une flore anaérobie facultative qui s'avère moins efficace dans ces conditions.

2. Dynamique du manganèse (fig. 4)

La teneur du sol en Mn est faible, mais c'est un élément facilement réductible. Sa dissolution est rapide et relativement importante puisqu'en fin d'expérience 85 % du "Mn Deb" sont entraînés par les deux acides.

Nous retrouvons cependant le même comportement que pour le fer. Avec HCl, la solubilisation est faible au cours des quatre premières semaines, elle augmente brutalement à la cinquième, 45 % du "Mn Deb" sont alors solubilisés. Cette augmentation coïncide avec la désaturation du complexe adsorbant ; par la suite, la dissolution est beaucoup plus faible. C'est une réaction faisant intervenir uniquement les protons.

Avec l'acide lactique, la mobilisation commence dès la première semaine et passe par un maximum lors de la troisième semaine. Cette période où l'activité microbienne semble plus intense correspond à une phase de réduction et complexation du manganèse, où 32 % sont solubilisés alors que seulement 4 % l'étaient avec HCl. Ensuite, au fur et à mesure de l'acidification, la solubilisation est beaucoup plus faible et voisine de celle de HCl.

Les différentes formes du manganèse en solution n'ont pas été déterminées.

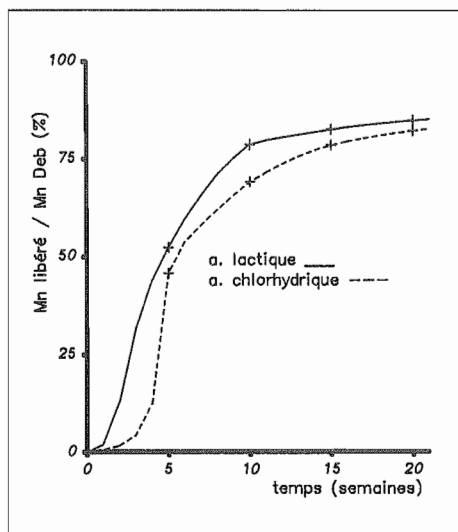


Figure 4 : Solubilisation de manganèse en % du Mn Deb.

Solubilisation of Mn in percent of Deb Mn.

+ — acide lactique

+ --- acide chlorhydrique

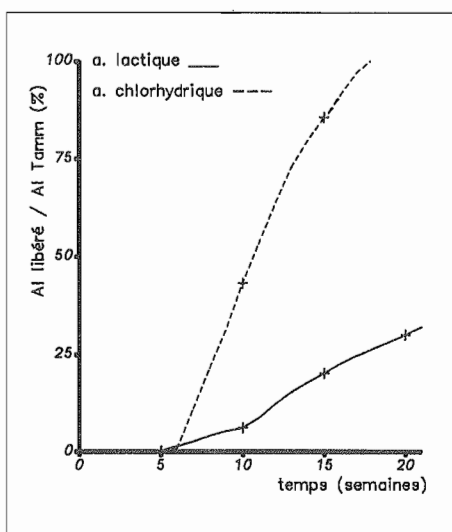


Figure 5 : Solubilisation de l'aluminium en % de Al Tamm.

Solubilisation of Al in percent of Tamm Al

+ — acide lactique

+ --- acide chlorhydrique

3. Dynamique de l'aluminium (fig. 5).

Quel que soit l'acide, la mobilisation de Al commence dès la sixième semaine lorsque le pH est inférieur à 4. Avec HCl, elle augmente très rapidement ; après 18 semaines la totalité de l'aluminium Tamm est solubilisée. Avec l'acide lactique, cette mobilisation est beaucoup plus faible, elle ne représente que 34 % de l'aluminium Tamm.

La mobilisation se fait donc par acidolyse et dépend de la force des acides.

CONCLUSION

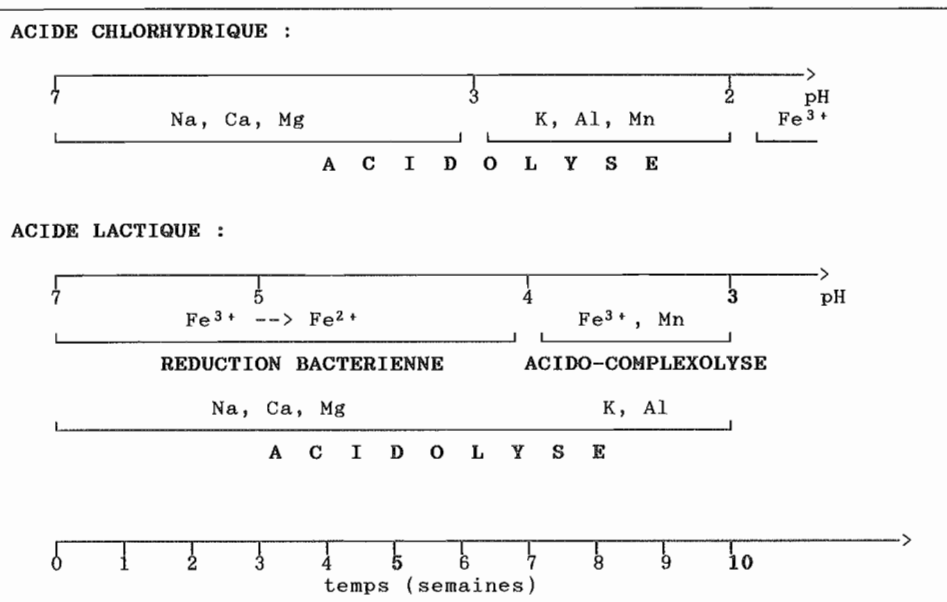
L'étude comparative de l'effet des acides chlorhydrique et lactique sur la mobilisation des éléments minéraux d'un sol permet de distinguer divers mécanismes (tableau III). Avec l'acide minéral, comme on pouvait s'y attendre, la mobilisation de tous les

éléments minéraux se fait uniquement par acidolyse tandis qu'avec l'acide lactique, les mécanismes sont plus complexes.

En effet, avec l'acide lactique la solubilisation des cations alcalins, alcalino-terreux et de l'aluminium se fait principalement par acidolyse et sans doute complexolyse soit par l'acide lui-même soit par les produits de sa biodégradation. Son action solubilisante est moins rapide et moins importante que celle de l'acide minéral car à concentration égale, l'acide lactique fournit environ dix fois moins de protons qu'HCl. En revanche, la mobilisation des éléments réductibles fait intervenir un phénomène biologique complémentaire : la réduction bactérienne qui se développe en milieu anaérobie tant que le pH est supérieur à 4, l'acide lactique étant alors utilisé comme substrat énergétique par la microflore. Cette phase de réduction est suivie d'une phase d'acidocomplexolyse due à l'acide lui-même ou à ses métabolites. On peut donc dire que l'action de l'acide lactique, bien qu'il soit un complexant faible, est globalement plus importante sur le sol que celle de l'acide minéral.

Tableau III : Mécanisme d'altération mis en jeu selon les acides.

Weathering mechanisms induced



Le sol étant un matériau complexe, les divers oxydes de fer coexistent et ne sont pas parfaitement définis. Il est donc difficile d'aller plus loin dans l'analyse des formes du fer ainsi que dans l'étude des mécanismes mis en jeu.

Néanmoins, cette étude montre déjà l'importance de certains acides organiques dans la dynamique des éléments minéraux et plus particulièrement des éléments susceptibles d'être réduits (fer, manganèse).

Reçu pour publication : Septembre 1990

Accepté pour publication : Août 1993

BIBLIOGRAPHIE

- BERTHELIN J., 1982 - Processus microbiens intervenant dans les sols hydromorphes. *Pédologie*, **32**, 313-328.
- BERTHELIN J. et DOMMERGUES Y., 1972 - Rôle des produits du métabolisme microbien dans la solubilisation des minéraux d'une arène granitique. *Rev. Ecol. Biol. Sol.*, **9**, 397-406.
- BERTHELIN J. et KOGBLEVI A., 1974 - Influence de l'engorgement sur l'altération microbienne des minéraux dans les sols. *Rev. Ecol. Biol. Sol.*, **11**, 499-509.
- BETREMIEUX R., 1951 - Étude expérimentale de l'évolution du fer et du manganèse dans les sols. *Ann. Agron.*, **21**, 193-295.
- BRUCKERT S., 1970 - Influence des composés organiques solubles sur la pédogenèse en milieu acide. *Ann. Agron.*, **21**, (4), 421-452.
- CHARLOT G., 1978 - Dosages absorptiométriques des éléments minéraux. Masson Paris.
- CHEIKHZADEH-MOSSADEGH D., 1981 - *Contribution expérimentale à l'étude de la géomicrobiologie du fer dans les sols*. Thèse de Doctorat d'État, Université de Nancy 1. 116 p.
- DEB B.-C., 1950 - The estimation of free iron oxides in soils and clays and their removal. *J. Soil Sc.* (1), 212-220.
- GHIORSE W.C., 1988 - Microbial reduction of manganese and iron. *In : Biology of anaerobic microorganisms*. A.J.B. Zehnder Ed., J.Wiley & Sons Inc Publ.
- KAMURA T., TAKAI Y. and ISHIKAWA K., 1963 - Microbial reduction mechanisms of ferric iron in paddy soils (part 1). *Soil Sci. Plant. Nutr.*, **9**, 171.
- LEFEBVRE-DROUET E. et BETREMIEUX R., 1984 - Amélioration d'une méthode de dosage colorimétrique de Fe (II) en présence de Fe (III). Importance des phénomènes de photoréduction. *Science du Sol*, 213-224.
- LOSSAINT P., 1959 - Étude expérimentale de la mobilisation du fer des sols sous l'influence des litières forestières. *Ann. Agron.*, **29**, 369-414.
- McKEAGUE J.A., CHESCHIRE M.V., ANDREUX F. and BERTHELIN J., 1986 - *In : Interactions of soil minerals with natural organics and microbes*. SSSA Spec. Pub. N°17, 549-592.
- MUNCH S.C., HILLEBRAND Th. and OTTOW J.C.G., 1978 - Transformation in the Feo/Fed ratio of pedogenic iron oxides affected by iron reducing bacteria. *Can. J. Soil Sci.*, **58**, 475-486.
- MUNCH J.C. et OTTOW J.C.G., 1983 - Réduction bactérienne des oxydes ferriques amorphes et cristallisés. *Science du Sol*, 3-4, 205-215.
- RAZZAGHE-KARIMI M.H., 1974 - *Contribution à l'étude expérimentale des phénomènes d'altération en milieu organique acide*. Thèse d'État, Paris VI.
- ROBERT M. and BERTHELIN J., 1986 - Role of biological and biochemical factors in soil mineral weathering. *In : Interactions of soil minerals with natural organics and microbes*. Soil Science Society of America, SSSA Spec. Pub. n°17, 453-495.
- TAMM O., 1922 - Eine methode zur Bestimmung der anorganischen Komponente des gelkomplexes im Boden. *Medd. Fr. Statens Skogsförsöksanstalt*, **19**, 387.
- VEDY J.C. et BRUCKERT S., 1979 - Les solutions du sol. Composition et signification pédogénétique. *In : Pédologie*, Tome II, "Constituants et Propriétés du sol". M. Bonneau et B. Souchier Eds., Masson, Paris, 161-186.