



HAL
open science

**Oxydo-réduction dans les sols hydromorphes.
Monitoring in situ de la solution du sol et des phases
solides ferrifères.**

Frédéric Feder

► **To cite this version:**

Frédéric Feder. Oxydo-réduction dans les sols hydromorphes. Monitoring in situ de la solution du sol et des phases solides ferrifères.. Science des sols. Université de Aix-Marseille III, 2001. Français. NNT: . tel-03524613

HAL Id: tel-03524613

<https://hal.science/tel-03524613v1>

Submitted on 13 Jan 2022

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Dynamique des processus d'oxydo-réduction dans les sols hydromorphes

Monitoring *in situ* de la solution du sol
et des phases solides ferrifères

THÈSE
pour obtenir le titre de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE DROIT, D'ÉCONOMIE ET DES SCIENCES
D'AIX-MARSEILLE

discipline : science du sol

présentée et soutenue publiquement
le 25 septembre 2001
par

FRÉDÉRIC FEDER

Directeur de thèse : Guilhem BOURRIÉ
Co-directrice de thèse : Fabienne TROLARD

J U R Y

M. Fabrice COLIN	président du jury
M. Oswald VAN CLEEMPUT	rapporteur
M. Jean-Pierre JOLIVET	rapporteur
M. Francis FOREST	examineur
M. Jean-Marie GÉNIN	examineur
M. Guilhem BOURRIÉ	directeur de thèse
Mme Fabienne TROLARD	co-directrice de thèse

Une fois n'est rien.
Une fois, c'est jamais.

Avant-propos

CE TRAVAIL DE THÈSE étant presque achevé, je souhaite remercier de façon exhaustive les personnes qui ont contribué à sa réalisation.

Monsieur Fabrice COLIN a accepté de présider le jury et je le remercie vivement pour ses remarques critiques sur la structure du manuscrit notamment.

Monsieur Oswald VAN CLEEMPUT a bien voulu être l'un des rapporteurs de ce travail malgré sa charge de travail par ailleurs. Je le remercie d'avoir jugé et critiqué mon travail.

Monsieur Jean-Pierre JOLIVET a également accepté d'être rapporteur. Je le remercie pour les questions pertinentes qu'il a posé et les discussions qui ont suivies.

Je remercie monsieur Francis FOREST d'avoir apporté son regard d'agronome du CIRAD dans ce jury et monsieur Jean-Marie GÉNIN pour l'intérêt qu'il a porté à mon travail dans son ensemble.

Enfin, monsieur Guilhem BOURRIÉ et madame Fabienne TROLARD m'ont encadrés pendant ces trois années de thèse et je les remercie pour leur disponibilité et leur compétence. Je n'oublierais pas les discussions nombreuses et toujours riches d'enseignements que nous avons pu avoir. Je suis heureux que cette aventure s'achève aussi bien.

Je remercie encore les directeurs des deux principaux laboratoires dans lesquels j'ai travaillé au cours de ma thèse : Monsieur Philippe MÉROT du laboratoire de science du sol de l'INRA de Rennes et monsieur Bruno HAMELIN du CEREGE.

Le financement de mon allocation de recherche provient du DEA national de science du sol et je tiens à remercier monsieur Jacques BERTHELIN qui en a été le directeur. Je remercie également Sébastien STEMMLER et James ROUILLER pour les analyses qu'ils ont réalisées au CPB à Nancy.

J'ai apprécié la compétence et l'efficacité de Goestar KLINGELHOEFER et Bodo BERNHARDT et je les remercie, ainsi que Christian, Paulo et Ralf pour leur accueil lors de mon séjour à Mayence.

Je remercie monsieur Daniel TESSIER pour les nombreux conseils qu'il m'a donné ainsi que pour l'aide qu'il m'a apporté lors de mes séjours au laboratoire de science du sol à Versailles. Je remercie également Miguel PERNES pour les analyses qu'il a réalisées.

Au Brésil, Emmanuel FRITSCH mais aussi Nadia m'ont fait découvrir les sols tropicaux et les conditions de travail amazoniennes, bien différentes de celles que je connaissais.

Grâce à monsieur Laurent DABOUINEAU de l'UCO à Guingamp, j'ai pu découvrir les joies et les plaisirs de l'enseignement.

Enfin, je n'oublierais pas les rencontres et les amis qui ont tous contribué, d'une façon ou d'une autre, à ce que cette thèse soit ponctuée de moments plus agréables. Je pense aux afésiens bien sûr, Fred (l'autre... celui qui m'a montré la voie \TeX), Vincent (l'irréductible...) et Véro en tête mais aussi à tous les autres, aux Paimonnais de la station aussi, Fred (encore...), Anne et Claire mais également tous les primates et les vers de terre, à Joseph qui m'a bien aidé, à Marc, à Agnès et Olivier, Florence et Corinne, à Stéphane, Laurence, Jean, Marie et Julien, et à Sabrina qui m'a supportée dans tous les sens du terme.

SOMMAIRE

Avant-propos	5
Sommaire	7
1 Introduction	11
1.1 Les problèmes agronomiques et environnementaux liés à l'hydromorphie	11
1.2 Les processus bio-géochimiques d'oxydo-réduction dans les sols hydromorphes	13

PREMIÈRE PARTIE
MATÉRIEL ET MÉTHODES

2 Le site d'étude	19
2.1 Présentation générale	19
2.2 Données pédologiques	22
2.3 Les données climatiques	27
3 Méthodologie pour l'étude de la solution du sol	31
3.1 La sonde multiparamétrique utilisée <i>in situ</i>	31
3.2 Les analyses chimiques	34
4 La spectrométrie Mössbauer <i>in situ</i>	37
4.1 Les principes de l'effet Mössbauer	37
4.2 Le spectromètre Mössbauer MIMOS-TERRA	40
4.3 Les spectres Mössbauer acquis sur le terrain	43
5 L'étude par diffraction de rayons X	45
5.1 Les échantillons utilisés	45

5.2	Aspects techniques de l'instrumentation	45
5.3	Traitement des échantillons	46
6	Les extractions chimiques par dissolution sélective en cinétique sous atmosphère contrôlée	49
6.1	Introduction	49
6.2	Protocole expérimental	51
6.3	Intérêts et limites du protocole	51
6.4	Les échantillons de Fougères	52
7	La microscopie électronique à balayage	53

DEUXIÈME PARTIE

TRANSFORMATIONS MINÉRALOGIQUES

8	Les résultats obtenus par diffraction de rayons X	57
8.1	Les principaux minéraux reconnus	57
8.2	Les différents minéraux argileux	58
8.3	Discussion et interprétation des résultats	61
9	La spectroscopie Mössbauer <i>in situ</i> à Fougères	65
9.1	Résultats généraux	65
9.2	La variabilité des rouilles vertes naturelles	72
9.3	Formation et transformations des rouilles vertes	75
10	La fraction argileuse et la capacité d'échange cationique	81
10.1	Étude de la fraction argileuse	81
10.2	La CEC dans la fraction totale inférieure à 2 mm	83
10.3	La CEC dans la fraction argileuse	85
11	Les cinétiques d'extractions chimiques sélectives	87
11.1	Validité des résultats	87
11.2	L'horizon limoneux réductique	89
11.3	L'arène réductique	93
11.4	L'arène réoxydée	93
11.5	Interprétations générales	98
12	Les observations au microscope électronique à balayage	101
12.1	Les échantillons après traitements	101
12.2	L'échantillon brut de l'arène réductique	102
13	Synthèse de la partie sur la minéralogie du sol	109

TROISIÈME PARTIE
GÉOCHIMIE DE LA SOLUTION DU SOL

14 Caractérisation géochimique de la solution du sol	113
14.1 Le suivi piézométrique	113
14.2 Les paramètres physico-chimiques	116
14.3 La composition chimique	123
15 Synthèse des données géochimiques acquises à Fougères	133
15.1 Rappel des données du problème	133
15.2 Les résultats des différentes saisons d'étude	134
15.3 Synthèse globale	139
16 Équilibres phases minérales-solution du sol	143
16.1 Diagramme de POURBAIX Eh-pH	143
16.2 Le potentiel d'oxydo-réduction critique	145
16.3 Les équilibres entre les sulfates et les sulfures	149
16.4 Le calcul des activités des espèces chimiques en solution	150
16.5 Les équilibres minéraux-solution	154
16.6 Conclusion	157
17 Synthèse et conclusions générales	161
17.1 Synthèse des résultats	161
17.2 Conclusions et perspectives	164

ANNEXES

Table des matières	185
Table des figures	191
Liste des tableaux	197
Références bibliographiques	199

CHAPITRE 1

Introduction

1.1 Les problèmes agronomiques et environnementaux liés à l'hydromorphie

LES ZONES HUMIDES présentent des intérêts agronomiques et écologiques qui ne sont pas toujours conciliables et qui induisent des conflits d'usages. En effet, elles jouent un rôle clef sur les plans hydrologiques et bio-géochimiques parce qu'elles sont généralement au contact du réseau hydrographique. Elles sont reconnues pour leur intérêt écologique du fait de la diversité floristique et faunistique qui y règne mais aussi parce que ce sont des zones qui possèdent un fort potentiel épurateur vis à vis, essentiellement, des nitrates et des composés xénobiotiques. Des processus d'oxydo-réduction complexes y règnent et sont favorables à la dénitrification mais aussi à la production de méthane.

Par contre, du fait de la présence de la matière organique et du fait de l'évolution de celle-ci, ce sont des zones à risque où le phosphore et les éléments métalliques peuvent être libérés, où la flore et la faune sont fragilisées par les modifications de leur environnement et où la déstabilisation des complexes argilo-humiques, également liés aux oxydes de fer, entraîne une dégradation de la structure du sol¹. Le drainage et/ou l'assèchement de ces zones humides, dans le cadre, par exemple, d'une valorisation agronomique, ne peut répondre complètement aux problèmes qui s'y posent puisqu'ils détruisent également les bénéfices qu'elles apportent.

Les sols hydromorphes qui s'y développent sont caractérisés par la présence de caractères attribuables à un excès d'eau. Les origines sont diverses :

- les précipitations sur des sols au drainage limité ;
- des apports externes superficiels (ruissellement, inondation) ou profonds (remontée de la nappe) ;
- des modifications anthropiques.

Ces sols existent dans des contextes topographiques très variés (fond de vallée, rup-

1. Formations de semelle de labour, ruissellement et érosion de surface, etc.

ture de pente, hétérogénéité pédologique, etc.) et presque quelles que soient les conditions climatiques (tempérées, méditerranéennes, tropicales, etc.).

Les sols trop humides pour être cultivés représentent 4% des terres émergées, et les sols sans contraintes majeures 22 % (Pédro, 1985). Dans les pays développés, ces sols sont abandonnés tandis que dans les pays en voie de développement, la pression démographique pousse à leur mise en culture. Dans un cas comme dans l'autre, on doit gérer des situations délicates.

En France, la Camargue, les marais de l'ouest et toutes les zones humides de montagnes ou de plateaux, ainsi que les périmètres irrigués, sont concernés.

La région Bretagne, quant à elle, associe un énorme pourcentage de la production industrielle de viande en France² avec une forte proportion de sol soumis à l'hydromorphie puisqu'ils représentent environ 20 % de la superficie. L'intensification des systèmes de production agricole contribue à la dégradation de la qualité des ressources nécessaire à cette production, essentiellement le sol, ainsi qu'à la modification de l'environnement (Coppenet et al., 1993). Les cours d'eau ne sont pas épargnés puisque leur eutrophisation, qui est liée à l'augmentation du phosphore et des nitrates, pose de sérieux problèmes écologiques notamment, en ce qui concerne les populations de Salmonidés. À l'aval, cela entraîne des pullulations d'algues ("marées vertes").

La généralisation du mode d'élevage "hors-sol" génère un excédent structurel d'intrants alimentaires et d'additifs sanitaires (éléments métalliques, xénobiotiques, etc.). L'épandage des effluents d'élevage, des lisiers et des résidus de cultures produit des excédents qui ne sont pas couverts par la fonction primordiale d'exportation des éléments par les cultures et, du fait de l'interdiction de leur mise en décharge en 2002, les boues résiduelles des stations d'épuration urbaines seront également épandues, ce qui accentue encore ce déséquilibre.

Les recyclages et les transformations naturelles sont donc insuffisantes et il en résulte une dégradation généralisée de la qualité des sols et des eaux dans un contexte où les pressions socio-économiques sont indissociables des considérations environnementales et des pratiques agricoles. Face à ce constat, de forts champs thématiques d'études et de recherches se sont développés notamment au laboratoire de l'Unité Sols et Agronomie de Rennes-Quimper (USARQ) et plus généralement au sein du département "environnement et agronomie" de l'INRA.

Il existe certains problèmes sur lesquels l'Homme peut intervenir, et qui offrent des solutions connues mais parfois délicates à mettre en œuvre, par exemple, au niveau des systèmes de production au sens large et du traitement des différents déchets avant épandage en relation avec la nature des sols ainsi que les techniques et les pratiques culturales. Vis à vis des exploitants agricoles et des industriels, ce sont les pouvoirs publics, les conseillers agricoles, les enseignants, etc. qui sont susceptibles de gérer ces problèmes agronomiques appliqués.

Par contre, on sollicite le pouvoir oxydant et épurateur des sols par ces apports de matières organiques alors qu'il existe des lacunes scientifiques dans notre connais-

2. Sur 18 % de la SAU nationale, il est produit plus de 70 % des porcs et des poulets, 54 % des oeufs et 45 % des veaux de boucherie.

sance du système.

Cette thématique "zones humides", fondamentale dans une région comme la Bretagne, a également une dimension nationale et internationale. Dans le cadre de ce travail de thèse, les axes d'études que nous avons développés s'inscrivent dans les programmes de recherche PRIR³ et PROSE/PNSE⁴.

Nous avons bénéficié du soutien financier de ces programmes dont les objectifs scientifiques ont été :

- de comprendre la dynamique du fer en fonction des phases d'aérobioses et anaérobioses à la fois dans les phases solides et en solution par un suivi *in situ*
- d'établir les conditions d'occurrences des minéraux de la famille des rouilles vertes dans le milieu naturel ;
- de connaître la structure de ces composés et leur réactivité vis à vis d'éléments potentiellement polluants (nutriments en excès ou éléments en traces) ;
- de prévoir les répercussions des transformations minéralogiques de ces phases ferrifères sur les propriétés physiques et la structure des sols.

Nous allons maintenant présenter quelques rappels sur la géochimie du fer en solution et dans les phases solides en relation avec les processus d'oxydo-réduction.

1.2 Les processus bio-géochimiques d'oxydo-réduction dans les sols hydromorphes

1.2.1 La séquence classique d'oxydo-réduction

Les réactions d'oxydo-réduction sont fondamentales dans la nature parce qu'elles sont la source d'énergie de tous les êtres vivants, qu'ils soient autotrophes ou hétérotrophes. Dans les sols hydromorphes, lorsque les teneurs en matières organiques métabolisables sont suffisantes⁵, il se développe des processus d'oxydo-réduction impliquant différents types d'activité et de peuplements microbiens. L'engorgement des sols favorise la consommation de l'oxygène dissous par les micro-organismes aérobies. Ensuite, les bactéries anaérobies facultatives puis anaérobies strictes se mobilisent et réduisent successivement, selon la séquence classiquement acceptée, les nitrates, le manganèse, le fer et les sulfates. C'est pour cela, qu'une fois que les nitrates ont disparu, l'élément le plus important devient le fer, le manganèse étant relativement peu abondant.

3. Programme de Recherche d'Intérêt Régional ; projet intitulé "développement de méthodes de terrain pour le suivi de paramètres environnementaux dans les zones humides".

4. Respectivement PROgramme Sol et Érosion (1997) et Programme National Sol et Érosion (1999) ; projet intitulé "rôle des processus biogéochimiques sur les transformations minéralogiques des oxydes de fer dans les sols hydromorphes".

5. Dans le cycle du fer, les micro-organismes interviennent très significativement dans les phénomènes d'oxydation mais le CO₂ étant ou pouvant être source de carbone, les matières organiques ne sont pas nécessairement et fondamentalement impliquées (Berthelin et al., 1994).

De plus, le fer est abondant dans les eaux du sol mais également dans les minéraux. Les phases ferrifères sont donc particulièrement impliquées dans les processus d'oxydo-réduction qui se développent dans les sols soumis à des conditions d'hydromorphie.

Deux problèmes, récurrents dans la communauté scientifique impliquée, interviennent lorsque l'on cherche à caractériser et comprendre ces milieux :

- la validité des mesures du potentiel d'oxydo-réduction indispensable pour définir les équilibres thermodynamiques entre la solution du sol et les phases minéralogiques qui précipitent ou se dissolvent ;
- l'identification et la caractérisation des phases ferrifères, principaux suspects généralement impliqués dans ces équilibres.

Brièvement, nous allons discuter successivement ces deux points.

1.2.2 La validité des mesures du potentiel d'oxydo-réduction

La mesure et l'interprétation du potentiel d'oxydo-réduction dans les milieux complexes, comme les eaux du sol, constitue depuis longtemps une difficulté fondamentale pour utiliser ce paramètre comme une caractéristique du milieu.

En réalité, il existe de nombreux problèmes bien distincts qui ne permettent pas facilement de généraliser systématiquement les mesures et leurs interprétations. Les principaux sont :

- la signification thermodynamique par rapport au potentiel de NERNST ;
- l'électro-activité des couples d'oxydo-réduction vis à vis des électrodes utilisées à cathode métalliques ;
- l'état d'équilibre du système ;
- la présence de plusieurs couples d'oxydo-réduction.

Même s'il apparaît de multiples problèmes tantôt théoriques, tantôt techniques ou pratiques, le potentiel d'oxydo-réduction n'en reste pas moins fondamental pour caractériser les sols, surtout lorsqu'ils s'y développent des conditions d'hydromorphies temporaires ou permanentes. C'est pourquoi les recherches n'ont pas conduit à l'abandon de cette notion.

Néanmoins, il est parfaitement possible de contourner certaines contraintes, voire de résoudre les problèmes, dans de nombreux systèmes mais uniquement en raisonnant au cas par cas.

On sait, en effet, que les couples d'oxydo-réduction susceptibles d'imposer un potentiel à une électrode de platine sont les couples où le fer Fe^{2+} intervient, par exemple, $\text{Fe}^{2+}/\text{oxydes}$ ou oxy-hydroxydes ferriques et les couples $\text{H}_2\text{S}/\text{S}_n^{2-}$ (Stumm et Morgan, 1970 ; Boulègue, 1977 ; Criaud, 1983). Toutefois, la spéciation du fer est très complexe à étudier du fait de formes hydroxo-polymérisées de Fe^{III} , de complexes organo-ferriques ou de particules de très petite taille⁶. La géochimie du soufre et des

6. Cela rejoint les problèmes récurrents du fer dissous *versus* le fer particulaire ou colloïdal.

sulfures n'est pas moins complexe mais plutôt du fait du grand nombre d'espèces existant en solution (Boulègue, 1978).

Dans les sols hydromorphes, ce sont les deux principaux couples électro-actifs à l'électrode de platine et si les espèces correspondantes possèdent des activités en solution suffisamment élevées, alors ils pourront imposer un potentiel qui sera thermodynamiquement fondé et utilisable. Au contraire, il serait difficile, dans des milieux oxydants, d'utiliser les couples O_2/H_2O , NO_3^-/NO_2^- ou NO_3^-/NH_4^+ , par exemple.

Dans les eaux de la nappe de notre site d'étude à Fougères, nous verrons que les activités des espèces en solution sont suffisamment élevées à des potentiels d'oxydo-réduction très bas pour justifier et confirmer la validité des mesures du potentiel à l'électrode de platine.

Cependant, le second problème majeur dans la compréhension de ces sols hydromorphes vient de la caractérisation des phases ferrifères impliquées dans les processus d'oxydo-réduction. C'est la raison pour laquelle nous allons rappeler brièvement et de façon non-exhaustive quelques données sur les phases ferrifères que l'on trouve dans les sols hydromorphes.

1.2.3 Les minéraux ferrifères dans les sols hydromorphes

Deux groupes de minéraux ferrifères, fondamentalement différents, peuvent co-exister dans les sols hydromorphes.

Tout d'abord, il y a le groupe des minéraux silicatés, généralement argileux, qui proviennent, essentiellement, du substrat rocheux par altération hydrolytique, ou simple micro-division. Ces minéraux ne sont pas spécifiques des sols hydromorphes, mais il est important de les inclure ici parce qu'ils sont une source de fer, et inversement, peut-être, un puits, mais aussi parce que de nombreux auteurs ont montré qu'ils n'étaient pas insensibles aux processus d'oxydo-réduction⁷.

Le second groupe correspond aux oxydes et oxy-hydroxydes de fer. Les plus communs dans les sols hydromorphes sont les rouilles vertes (Trolard et al., 1996, 1997), la goëthite (Schulze, 1988), la lépidocrocite (Cornell et Schwertmann, 1996) et, dans une moindre mesure, la ferrihydrite. Contrairement aux minéraux silicatés primaires, ces espèces sont particulièrement labiles en milieu réducteur et se dissolvent en libérant du fer Fe^{2+} . La mobilité du cation Fe^{2+} est presque comparable à celle des alcalins ou des alcalino-terreux et le fer Fe^{2+} peut être, ainsi, aisément transporté et redistribué dans le paysage si le système est ouvert. Lorsque les conditions physico-chimiques de la nappe redeviennent oxydantes, le fer Fe^{2+} s'oxyde et ces oxydes *s.l.* de fer peuvent précipiter.

Les minéraux de la famille des rouilles vertes seront plus précisément définis dans le chapitre 9.1.1 page 65. Cependant, nous pouvons, d'ores et déjà, indiquer qu'ils

7. Par exemple, Stucki et al. (1984a,b), Fanning et al. (1989), Pal et al. (1992), Badaut et al. (1992), Redhammer (1998) et Drits et Manceau (2000) évoquent le changement du degré d'oxydation du fer dans les argiles ainsi que Komadel et al. (1990), Stucki et Tessier (1991), Komadel et al. (1995) et Heller-Kallai (1997) mais plus particulièrement dans les nontronites.

sont certainement les précurseurs des autres oxydes de fer rencontrés dans les sols hydromorphes (Taylor, 1980 ; Schwertmann et Fechter, 1994 ; Cornell et Schwertmann, 1996).

Pour présenter ce travail, nous suivrons un plan en trois parties :

- dans une première partie, nous décrirons précisément le site d'étude de Fougères ainsi que les techniques analytiques que nous avons mises en œuvre *in situ* et au laboratoire ;
- la deuxième partie de ce travail sera consacrée aux résultats relatifs à la minéralogie de nos échantillons et de notre site d'étude ;
- enfin, la troisième partie, traitera des données hydrologiques et géochimiques sur les eaux du sol. Nous y aborderons également les équilibres thermodynamiques entre les phases solides précédemment mises en évidence dans la deuxième partie et les caractéristiques physico-chimiques de la nappe.

**PREMIÈRE PARTIE :
MATÉRIEL ET MÉTHODES**

CHAPITRE 2

Le site d'étude

2.1 Présentation générale

LE SITE que nous avons choisi d'étudier est au coeur de la forêt domaniale de Fougères. Cette forêt est située à deux kilomètres au nord-est de la ville de Fougères et s'étend sur environ 1 500 hectares. Les chênes ne représentent plus que 17 % ; le hêtre est l'essence dominante, exploitée en futaie. Il a remplacé, au cours des derniers siècles, le chêne rouvre, le chêne pédonculé et le bouleau pubescent. Toutefois, dans certaines zones humides comme celle que nous avons étudiée, il subsiste plus de chênes car ces derniers supportent mieux l'hydromorphie. On trouve également des résidus de plantations du XIX^e siècle (épicéa, thuya, laurier du Caucase) ainsi que des espèces herbacées acidiphiles (molinie, houx, etc.) et nitrophiles (orties et ronces).

Plus précisément, nous sommes sur le versant nord-est d'une vaste butte entaillée de talwegs rayonnants. Les fractures du substrat géologique influencent fortement les incisions du réseau hydrographique. Ce versant est d'une longueur totale d'environ 800 mètres pour un dénivelé de 50 mètres et présente deux accidents topographiques notables. C'est au niveau du premier d'entre eux, à 200 mètres du sommet, que nous avons concentré notre étude ; le second, à mi-versant, délimite de nombreuses petites zones humides desquelles émergent de petites sources. L'hydrographie se caractérise notamment par une source profonde qui apparaît au fond d'un talweg fortement encaissé ainsi que par plusieurs exutoires de tourbières qui correspondent à une alimentation plus superficielle. Ces derniers sont souvent utilisés comme fossés de drainage pour assainir localement ces zones hydromorphes.

Les sols de la forêt de Fougères se développent sur un granite mancennien post-tectonique du briovérien supérieur. La mise en place est datée¹ aux alentours de 540 millions d'années (Le Corre et al., 1991). En réalité, c'est une granodiorite à cordiérite dont la composition globale est donnée dans le tableau 2.1.

De nombreux filons de quartz existent ; les plus importants marquent la topographie.

1. Données radiochronologiques par isochrones Rb/Sr sur roche totale et U/Pb.

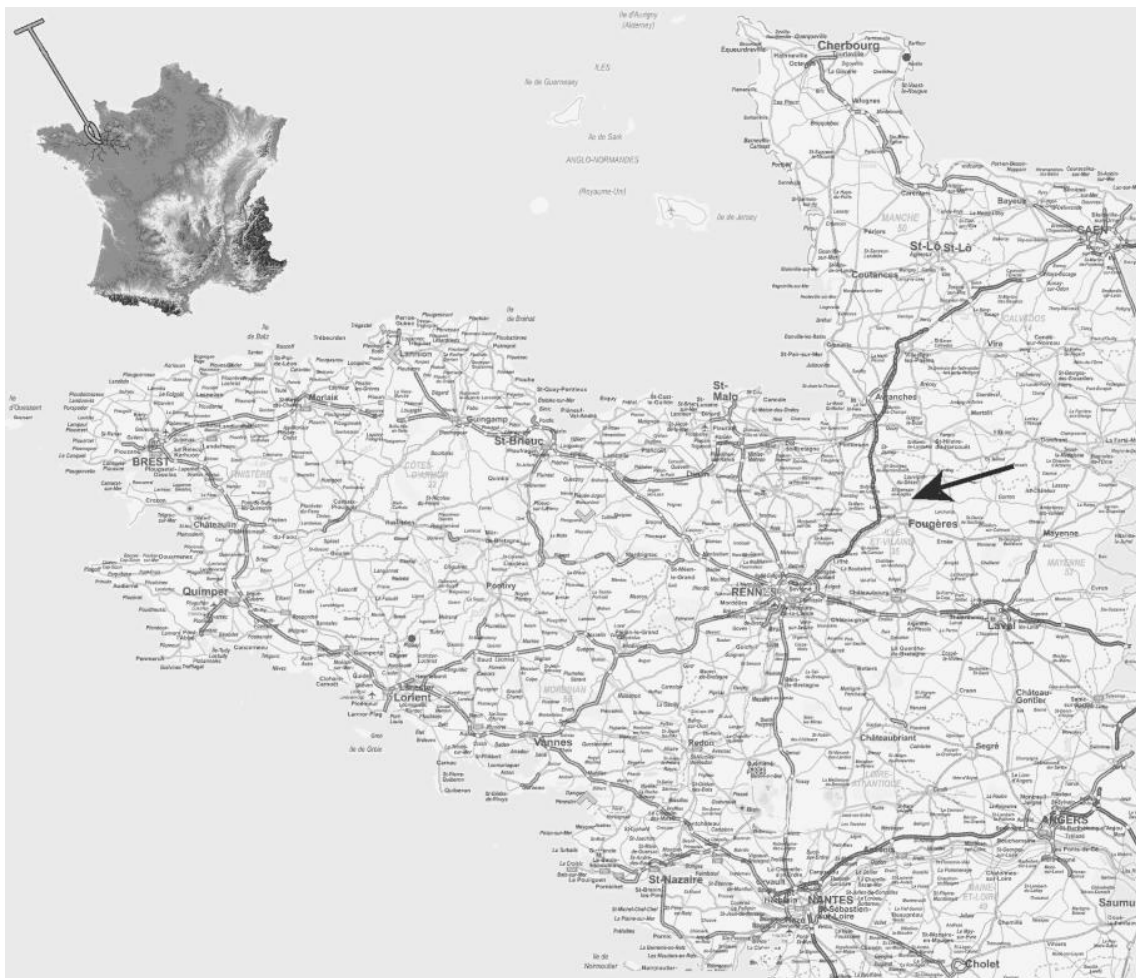


FIG. 2.1 – Localisation du site d'étude en Bretagne.

TABL. 2.1 – Concentrations des éléments majeurs du granite de Fougères en grammes pour 100 grammes (i.e. en %) et en mmol.kg^{-1} ; d'après la notice de la carte géologique de la feuille de Fougères, BRGM.

	% en poids		mmol.kg^{-1}
SiO ₂	67,03	Si	11155,99
Al ₂ O ₃	15,21	Al	2983,49
TiO ₂	0,68	Ti	85,11
Fe ₂ O ₃	1,22		
FeO	3,82	Fe _{tot.}	684,48
MnO	0,07	Mn	9,87
MgO	1,88	Mg	466,45
CaO	1,41	Ca	251,43
Na ₂ O	2,93	Na	945,48
K ₂ O	3,51	K	745,25
P ₂ O ₅	0,21	P	19,37
H ₂ O	1,69	H	1876,19
S	0,21	S	65,50
Total	99,87		

Leur orientation est généralement sud-est / nord-ouest.

D'après les données de la notice de la carte géologique au 1/ 50 000 du BRGM, les minéraux principaux sont : les plagioclases (35 %), le quartz (28 %), la biotite (13 %), l'orthose (12 %), la cordiérite (7 %) et la muscovite (4 %). Les minéraux accessoires sont : l'apatite, le zircon, l'épidote, le sphène et des minéraux opaques.

Ce site, ainsi que ses environs, a déjà fait l'objet de plusieurs études sur lesquelles nous nous appuyons. Toutain (1966) a étudié les sols et les eaux. Une analyse structurale de la couverture pédologique a été réalisée par Bachelard et Robain (1985) puis complétée par Pellerin et al. (1990). La couverture limoneuse héritée de la dernière glaciation a été étudiée par Van Vliet-Lanoë et al. (1995).

D'autres aspects, plus géochimiques, ont été approchés, successivement, par l'étude de la mobilité et de la dynamique saisonnière en solution de l'aluminium puis du fer (Bourrié, 1981 ; Maître, 1991a). Depuis 1996, c'est la mise en évidence puis l'étude de composés de la famille des rouilles vertes qui a débouché sur de nombreux résultats (Trolard et al., 1996 ; Génin et al., 1998a ; Bourrié et al., 1999). Depuis, suite à la tempête de décembre 1999, tous les arbres de la parcelle que nous étudions ont été déracinés. Les instruments n'ont pas été endommagés et nous les avons laissés sur place pour continuer notre étude.

2.2 Données pédologiques

2.2.1 Description du profil

Les sols se développent à partir de l'arène granitique sablo-limoneuse épaisse de plusieurs mètres par endroit et qui résulte de l'altération superficielle de la roche mère. Cette arène est elle-même surmontée d'une couverture limoneuse d'épaisseur variable (0 à 2 mètres) dont l'origine est double :

- un limon d'apport éolien hérité de la dernière glaciation (Toutain, 1966 ; Van Vliet-Lanoë et al., 1995) ;
- le matériau d'altération du substrat.

On observe, d'amont en aval, sur ce versant, une séquence de sols bruns acides faiblement lessivés évoluant vers des sols dégradés à structure glossique *i.e.* alocri-sols / rédoxisols selon le référentiel pédologique de Baize et Girard (1995). Voici une description du profil :

- 3 – 0 cm** : une litière d'environ 2 à 3 cm d'épaisseur est formé de feuilles encore entières qui surmontent une couche de feuilles brisées et fragmentées parcourues de fins filaments blancs d'origine mycéliennes.
- 0 – 15 cm** : un horizon organo-minéral, sans limites nettes avec la litière, de structure micro-grumeleuse, encore très noir mais moins riche en matières organiques. Il n'existe pas de transition nette avec l'horizon minéral sous-jacent.
- 15 – 50 cm** : un horizon à texture limoneuse avec quelques traces de décoloration le long des nombreuses racines ; la structure est massive, c'est la principale zone de battement de la nappe.
- 50 – 80 cm** : un horizon de transition encore limoneux, saturé quasiment tout au long de l'année (environ 10 mois sur 12) ; il n'y a plus de racines, la texture devient sablo-limoneuse à partir de 70 cm.
- 80 cm et plus** : une arène granitique de texture sablo-limoneuse saturée durant toute l'année.

2.2.2 Les caractères liés à l'oxydo-réduction

Il manque dans cette description les caractères importants liés aux processus d'oxydo-réduction. En effet, les nombreux sondages effectués à la tarière sur ce site pendant trois ans ont montré que la limite entre les horizons de nature rédoxique ou réductique était variable et indépendante de la texture, de la granulométrie. Ainsi, cette limite franche fluctue entre 30 et 70 cm de profondeur selon la période de l'année et surtout essentiellement selon le niveau de la nappe. L'horizon rédoxique montre de très nombreuses taches rouille de redistribution du fer ainsi que quelques traces de décoloration le long des racines lorsque celles-ci existent à la profondeur considérée. L'horizon réductique quant à lui, présente une couleur très homogène et franchement bleu-vert (5BG 6/1) exception faite des grains de sables quartzeux grisâtres parfois translucides dans l'arène.

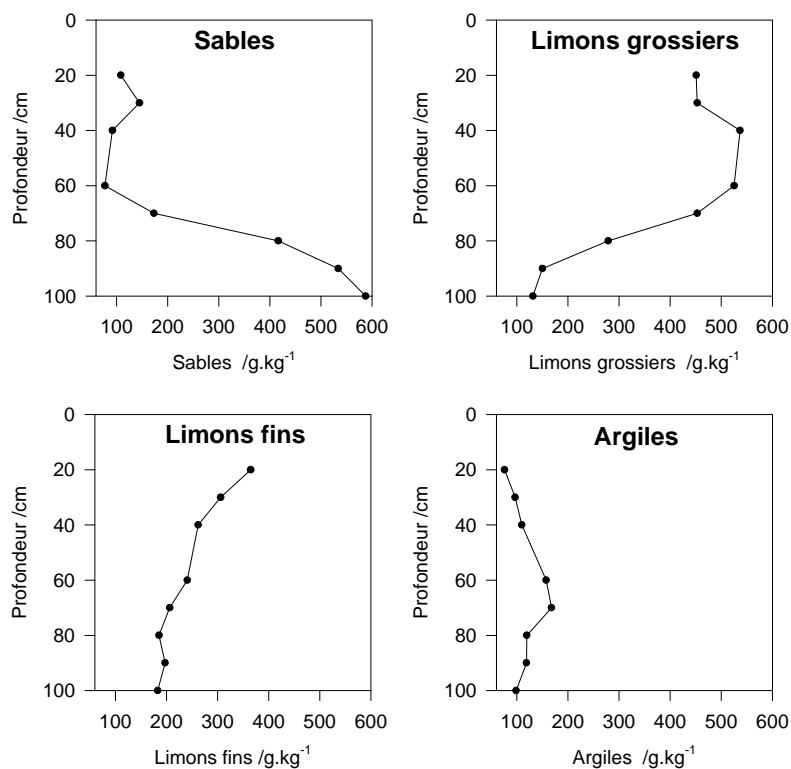


FIG. 2.2 – *Composition granulométrique en $g.kg^{-1}$ en fonction de la profondeur de prélèvement en cm.*

De la même façon, l'arène sablo-limoneuse réductrice devient rapidement et complètement réoxydée à une profondeur variant entre 110 et 180 cm selon la période de l'année. La couleur orangé indique ici clairement la présence de lépidocrocite². L'origine du caractère réoxydé de cet horizon est à rechercher dans la nappe profonde dont on trouve un exutoire plus bas dans le versant dans un talweg encaissé. Cette source circule plus facilement de par la nature sablo-limoneuse de l'arène. Une recharge rapide en amont au sommet du versant explique le caractère oxydant des eaux mesurées à l'exutoire et donc l'oxydation par le bas des horizons les plus profonds du profil étudié ici.

2.2.3 Les analyses granulométriques

Les analyses granulométriques ont été effectuées au Centre de Pédologie Biologique (CPB) du CNRS à Nancy (figure 2.2). Quatre fractions sont différenciées : les sables (2 mm à 50 μm), les limons grossiers (50 μm à 20 μm), les limons fins (20 μm à 2 μm) et la fraction argileuse (inférieur à 2 μm). Il n'y a pas d'éléments grossiers mis en évidence dans le profil.

Ces fractions montrent parfaitement la transition entre la couverture limoneuse et

2. Cela est confirmé par la suite notamment par la diffraction de rayons X.

l'arène granitique à partir de 60 à 70 cm de profondeur. Mais ces seules analyses ne permettent pas avec certitude de discuter les différentes origines pédogénétiques du limon et leurs limites. Toutefois, vers 30 à 40 cm de profondeur, on peut remarquer un accident dans les courbes granulométriques des sables et des limons grossiers. Cela peut s'expliquer par la nature allochtone du placage limoneux éolien hérité de la dernière glaciation.

2.2.4 Les analyses chimiques totales

Les analyses chimiques totales ont été réalisées sur la fraction inférieure à 2 mm ainsi que sur la fraction argileuse inférieure à 2 μm . Les éléments majeurs sont dosés par ICP–AES au Centre de Pédologie Biologique du CNRS à Nancy et les éléments traces (résultats non présentés ici) par ICP–MS après fusion de l'échantillon avec LiBO_2 et dissolution par HNO_3 au Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques (CRPG) du CNRS à Nancy.

Les résultats sur la fraction argileuse seront présentés dans le chapitre 10.3 page 85 en même temps que les analyses des capacités d'échange cationique. Dans ce même chapitre, nous porterons une attention particulière aux différences, en termes de composition chimique, entre ces deux fractions étudiées.

Pour la fraction totale (figure 2.3), inférieure à 2 mm, c'est dans l'horizon limoneux, *i.e.* jusqu'à une profondeur d'environ 60 cm, que l'on trouve les concentrations en silicium les plus importantes (13 000 à 14 000 mmol.kg^{-1}). Au delà, les concentrations diminuent jusqu'à 11 000 mmol.kg^{-1} en passant par un minimum à 70 cm de profondeur.

Parallèlement, les concentrations en aluminium dans le limon sont peu variables (environ 900 à 1 000 mmol.kg^{-1}) puis augmentent fortement et constamment avec la profondeur jusqu'à des valeurs de 3 000 mmol.kg^{-1} proches de celles mesurées dans la roche mère.

Les éléments alcalins et alcalino–terreux (Na, K, Ca et Mg) suivent le même comportement. On notera toutefois que pour le sodium et le calcium, le sol est très appauvri puisque les concentrations dans la roche mère saine sont 2 à 3 fois plus importantes que dans les horizons les plus profonds (120 cm) qui ont été analysés. Cela s'explique par la fragilité, vis à vis de l'altération, des minéraux (feldspaths et plagioclases) contenant ces éléments; la forte mobilité en solution de ces éléments explique pourquoi ils sont ensuite facilement lessivés du profil. On notera également que le calcium est significativement moins concentré dans l'arène que dans le limon et la roche mère, ce qui n'est pas le cas des autres alcalins et alcalino–terreux.

Les concentrations en fer sont plus importantes et plus constantes dans l'arène que dans le limon (respectivement 700 mmol.kg^{-1} et 250 à 450 mmol.kg^{-1}).

Les concentrations en titane varient peu autour de 100 mmol.kg^{-1} mais montrent quand même un léger enrichissement dans l'arène granitique réductique (80 à 100 cm de profondeur). On notera également un léger appauvrissement à 70 cm de profondeur, approximativement au niveau de la transition entre le limon et l'arène.

Le manganèse et le phosphore sont présents en très faibles quantités (de 0 à, respec-

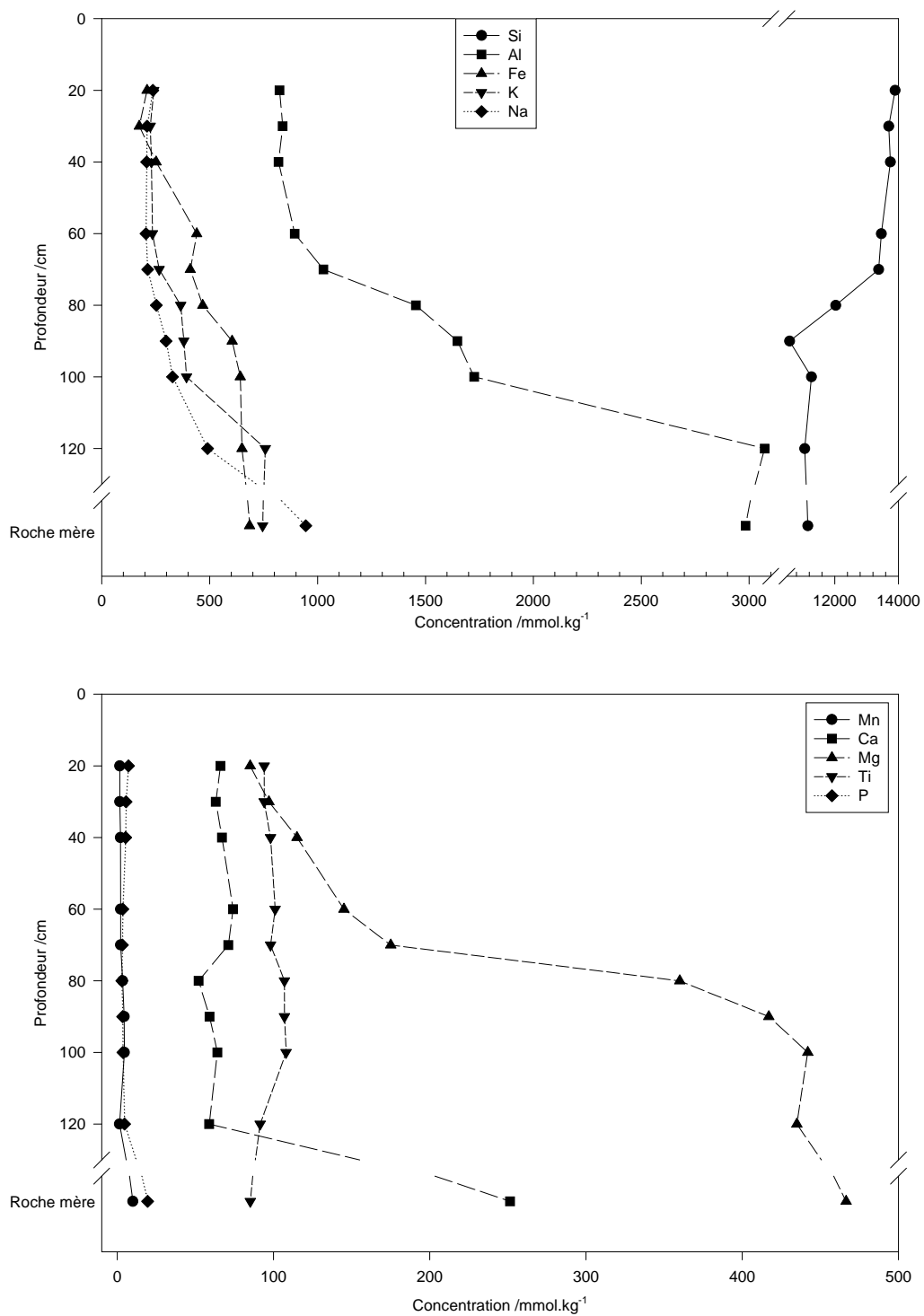


FIG. 2.3 – Composition chimique totale en éléments majeurs en mmol.kg^{-1} en fonction de la profondeur en cm.

TABLE. 2.2 – pH_{eau} et pH_{KCl} en fonction de la profondeur en cm. Concentrations en carbone et azote en mmol.kg^{-1} et rapport C/N.

Prof.	pH_{eau}	pH_{KCl}	C	N	C/N
20	4,46	3,69	6227	264	23,58
30	4,08	3,54	4420	178	24,77
40	4,55	3,75	1373	71	19,24
60	4,85	3,82	582	35	16,33
70	4,85	3,75	457	35	12,83
80	4,21	3,42	316	28	11,08
90	5,18	4,03	566	28	19,82
100	4,85	3,72	358	21	16,71

tivement, 10 et 20 mmol.kg^{-1} dans la roche mère).

2.2.5 La capacité d'échange cationique

La CEC a été mesurée au Centre de Pédologie Biologique (CPB) du CNRS à Nancy par deux méthodes différentes : la première au chlorure d'ammonium NH_4Cl 0,5 N avec le dosage de tous les cations par spectrométrie d'absorption atomique et la seconde au chlorure de cobalthexamine 0,05 N avec un dosage global de la CEC par différence entre le cobalt présent dans la solution initiale et celui restant finalement après échange. Les résultats seront présentés et discutés au chapitre 10. Les fractions argileuses (inférieure à 2 μm) et totale (en fait, inférieure à 2 mm) ont été toutes deux analysées.

2.2.6 Le carbone et l'azote

Les dosages de carbone et d'azote (tableau 2.2) sont réalisés à l'aide d'un appareil CHNS-O 1108 de Carlo Erba Instruments au Centre de Pédologie Biologique (CPB) du CNRS à Nancy sur l'échantillon finement broyé. Après passage dans un four en conditions oxydantes, les gaz sont dosés par chromatographie en phase gazeuse. Les concentrations en carbone et azote décroissent exponentiellement à partir des horizons superficiels. Les valeurs de C/N sont élevées comparées à celles des litières dites "améliorantes". En profondeur, la faible présence d'azote et de carbone sera également appréciée dans la solution du sol grâce aux mesures d'alcalinité non-carbonatée.

2.2.7 Les pH eau et KCl

Les mesures de pH_{eau} et de pH_{KCl} sont présentées dans le tableau 2.2. On note que les mesures du pH_{eau} fluctuent selon la profondeur entre 4,08 et 5,18 tandis que celles du pH_{KCl} semblent plus homogènes entre 3,42 et 4,03. Toutefois, dans les deux cas, à 90 cm de profondeur, les valeurs sont nettement supérieures aux autres me-

tures (5,18 et 4,03). Il ne faut pas exclure une éventuelle pollution des échantillons (dans ce même tableau 2.2, on trouve des concentrations en carbone également bien plus élevées que prévu).

La différence entre les pH_{eau} et pH_{KCl} révèle l'acidité d'échange (la "réserve acide") des différents échantillons en fonction de la profondeur. On peut ainsi classer les sols de Fougères parmi les sols à pH acide où l'acidolyse est le processus pédogénétique essentiel. Toutefois, l'augmentation avec la profondeur de l'acidité d'échange pourrait être expliquée par un processus de type ferrolyse tel que Brinkman (1970) l'a développé :

Les alternances de phases d'oxydations et de réductions dans les sols à engorgement temporaire saturant le complexe d'échange par du fer Fe^{2+} au détriment des cations alcalins et alcalino-terreux. Ces derniers subissent ensuite une illuviation du profil si les conditions hydrologiques le permettent. Enfin, lors de la réoxydation de l'environnement, le fer Fe^{2+} échangeable précipite et les ions H^+ viennent saturer le complexe d'échange.

Le sol s'acidifie donc et l'acidité d'échange est fortement marquée par ce processus. Toutefois, la fiabilité de cette théorie rencontre de nombreux obstacles tant stationnels (nature du sol et de ses composants, conditions hydrodynamiques favorables, climats, altérations de surface, etc.) que thermodynamiques ou géochimiques. L'étude du phénomène par voie expérimentale (Espiau et Pédro, 1983) montre des résultats mitigés quant à l'importance que l'on peut accorder à ce processus sur la pédogenèse.

2.3 Les données climatiques

Le climat océanique est fortement marqué sur le site de Fougères puisque la côte de la Manche n'est qu'à 35 kilomètres vers le nord. Les températures montrent de faibles amplitudes au cours de l'année surtout sous le couvert forestier où règne une forte évapo-transpiration aidée par de faibles déplacements d'air. Les températures moyennes oscillent généralement entre 5 et 18 °C.

En général, la pluviométrie est également assez bien répartie sur l'année (176 jours de pluies supérieures à 1 mm). Les précipitations annuelles moyennes sont voisines de 900 mm.

Pour notre période d'étude, nous pouvons bénéficier des mesures climatiques réalisées à quelques centaines de mètres à peine de notre site dans le cadre du programme RENECOFOR (C. NYS, communication personnelle). La figure 2.4 page 28 présente ainsi les précipitations journalières et les moyennes mensuelles entre le 1^{er} octobre 1998 et le 30 septembre 2000.

Les moyennes annuelles nous indiquent que 1998 a été une année particulièrement pluvieuse avec près de 1150 mm d'eau. De même, en 1999, les précipitations représentaient près de 1081 mm.

Les précipitations sont réparties assez inégalement au cours de notre période d'étude ;

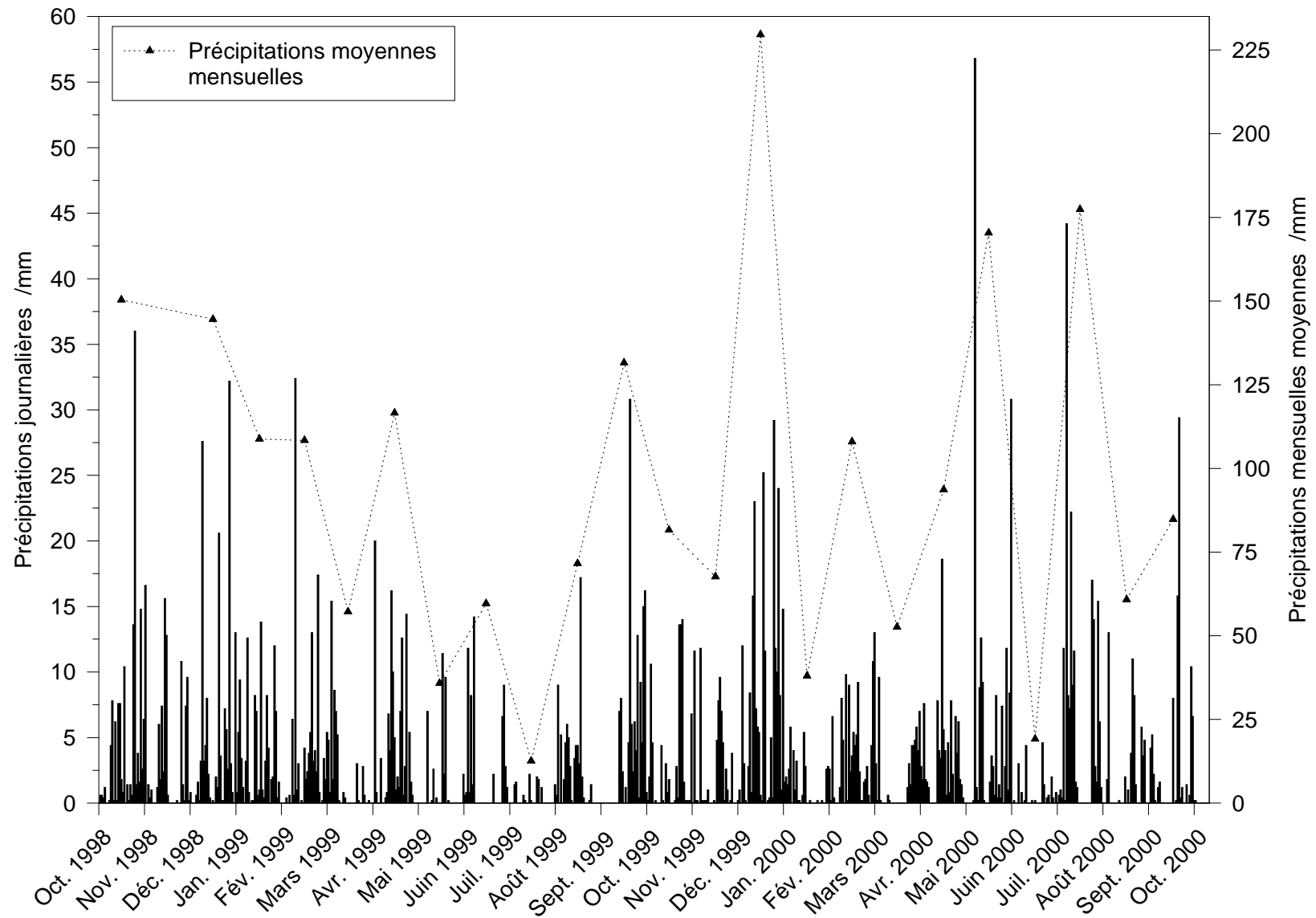


FIG. 2.4 – Les précipitations journalières sont représentées par des barres verticales noires (échelle sur l'axe gauche) tandis que les précipitations moyennes mensuelles sont symbolisées par des triangles (échelle sur l'axe droit).

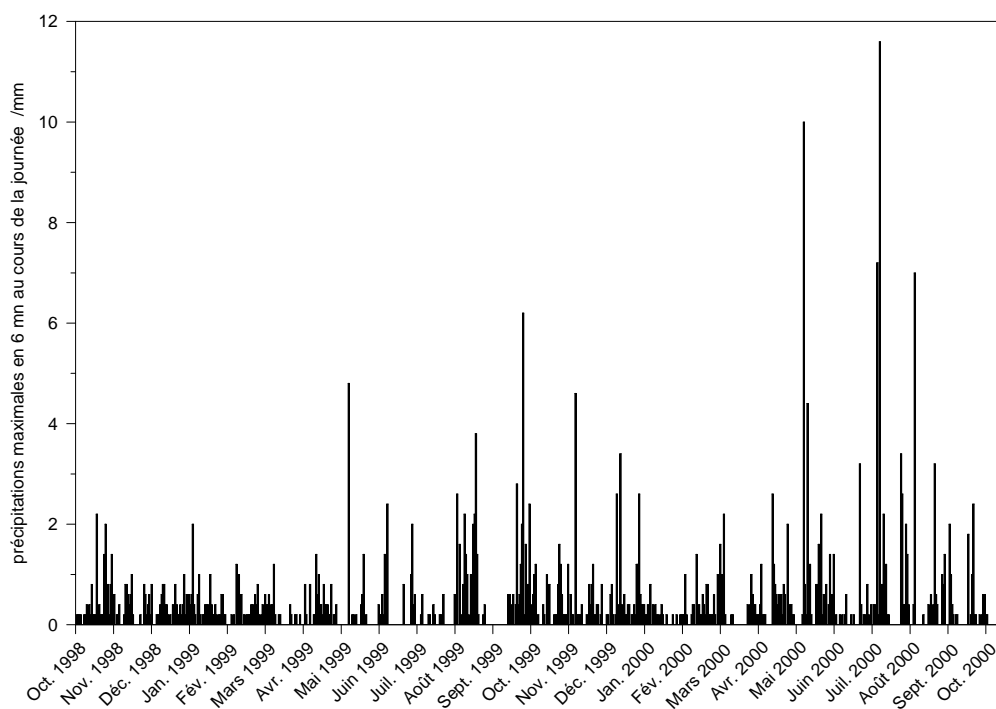


FIG. 2.5 – *Intensité des précipitations relevées à la station de Fougères dans le cadre du programme RENECOFOR. Les valeurs, exprimées en mm, correspondent à la quantité maximale d'eau recueillie en 6 minutes au cours de la journée.*

les saisons ne sont pas clairement marquées. Globalement, on observe d'octobre 1998 à juillet 1999 une diminution des précipitations. Ensuite, il n'est pas véritablement possible de décrire une tendance franche. Tandis que le mois de décembre 1999 est très pluvieux (230 mm), le mois de janvier 2000 est plutôt sec (38 mm). Ces alternances de mois très pluvieux puis très secs sont nombreuses ; on pourra encore noter, pour l'année 2000, les mois de mai (170 mm), juin (19 mm) et juillet (177 mm).

Ces informations sont importantes puisqu'elles nous préviennent de l'absence de toute saison hydrologique marquée. Seules de nombreuses mais courtes et peu intenses périodes pluvieuses ou sèches marqueront des saisons. Ce régime particulier influencera fortement, par la suite, nos résultats sur les aspects géochimiques de la solution du sol.

La figure 2.5 nous montre que les événements pluvieux très intenses sont peu nombreux au cours de l'année mais ils peuvent atteindre jusqu'à 11,6 mm en 6 minutes³.

Les températures extrêmes sont présentées figure 2.6 et montrent de nombreuses gelées hivernales ainsi que des températures maximales estivales atteignant 30 °C.

3. Cette valeur maximale a été atteinte le 6 juillet 2000 ; ce même jour, les précipitations représentaient près de 45 mm.

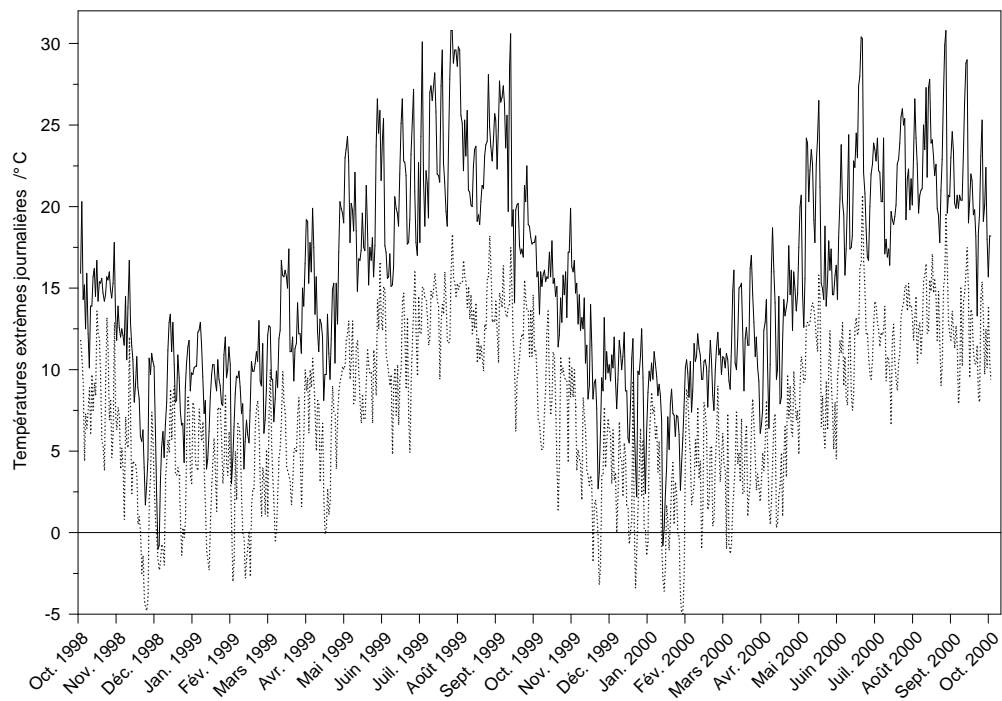


FIG. 2.6 – *Températures journalières maximales (en trait plein) et minimales (en pointillé) en °C relevées à la station de Fougères dans le cadre du programme RE-NECOFOR.*

CHAPITRE 3

Méthodologie pour l'étude de la solution du sol

CE CHAPITRE présente les outils utilisés pour l'étude de la solution du sol *in situ* ainsi que les différentes techniques d'analyses chimiques au laboratoire. En effet, depuis longtemps, les géochimistes ont compris l'importance des analyses d'eau immédiatement sur le terrain, aussi bien pour les eaux du sol que dans les environnements lacustres, fluviaux ou marins. Si la composition chimique globale reste le plus souvent inchangée dans les solutions diluées, il n'en est pas toujours de même avec certains paramètres physico-chimiques comme le pH, le Eh voire, évidemment la température. La précision finale sur la connaissance globale de la solution du sol est limitée par le maillon faible des mesures analytiques qui sont le plus souvent les analyses effectuées sur le terrain. C'est pourquoi nous avons cherché à privilégier la qualité de celles-ci depuis le prélèvement *in situ* jusqu'au laboratoire *in fine*. À ceci s'ajoute l'importance de la qualité des prélèvements. C'est pour ces raisons que nous avons installé sur notre site d'étude une sonde multiparamétrique dont nous allons maintenant décrire les principales caractéristiques.

3.1 La sonde multiparamétrique utilisée *in situ*

3.1.1 Caractéristiques des capteurs et calibrations

Initialement, cette sonde eco-mem[®] de mesure multiparamétrique développée par Meerestechnik Electronik était destinée à l'océanographie. Suspendue à un câble en acier, elle peut être immergée et enregistre ainsi les mesures des différents capteurs installés avec un pas de temps ou de profondeur donné, programmable à l'avance. Dans le cadre de cette thèse, le but que nous recherchions était de mesurer en continu au cours du temps les fines variations d'un certain nombre de paramètres susceptibles de changer rapidement dans les eaux libres du sol. Cela n'a été possible que parce que la sonde est complètement autonome.

Elle se compose d'un cylindre en acier inoxydable de 80 cm de longueur pour

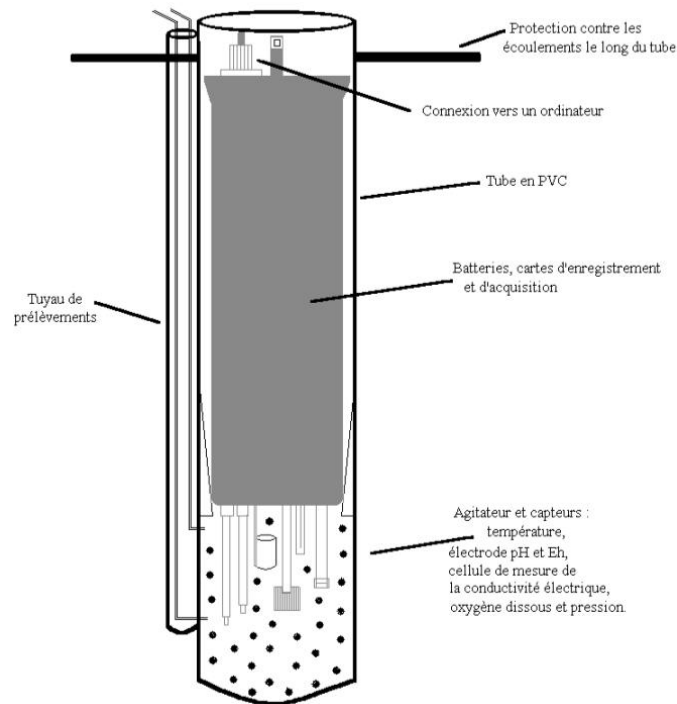


FIG. 3.1 – Schéma du dispositif de terrain de la sonde multiparamétrique.

10 cm de diamètre comme le montre la figure 3.1. Les capteurs sont tous installés sur la face inférieure. Nous avons choisi d'équiper spécifiquement la sonde avec les capteurs suivants :

- Une électrode pH combinée, avec système de référence XEROLYT® de Ingold. La précision et la sensibilité calculée sont respectivement de $\pm 0,1$ et $0,002$ unité pH. La calibration a été faite au laboratoire, à $25\text{ }^{\circ}\text{C}$, avec trois solutions tampons NBS (pH = 4,008, pH = 6,869 et pH = 9,182) chacune de précision $\pm 0,012$ unité pH.
- Une électrode rédox en platine combinée avec un système de référence XEROLYT® de Ingold et une électrode de référence Ag/AgCl. La précision est de $\pm 5\text{ mV}$, la sensibilité est de $0,1\text{ mV}$. Deux solutions tampons (230 mV et 470 mV) chacune de précision $\pm 5\text{ mV}$ ont été utilisées à $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ pour calibrer cette électrode.
- Une cellule de conductivité constituée de sept électrodes en titane disposées symétriquement dans un cylindre creux en céramique. La précision est de $\pm 0,05\text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ tandis que la résolution est de $0,001\text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$. Cette cellule a été étalonnée avec deux solutions KCl 0,1 M et 0,01 M ayant respectivement, à $25\text{ }^{\circ}\text{C}$, des conductivités de $12,85\text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ ($\pm 0,35\%$) et de $0,1408\text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ ($\pm 0,5\%$). Ces solutions proviennent des laboratoires Radiometer Analytical.
- Un capteur polarographique de type Clark pour les mesures d'oxygène dissous. Les calibrations sont effectuées au laboratoire par comparaison avec des mesures effectuées par titration selon la méthode de Winkler (Charlot, 1966 ; Rodier, 1996). Le principe de la mesure consiste en une réaction de réduction

du dioxygène à la surface d'une cathode polarisée par un voltage permanent de 0.7 V. À ce voltage spécifique, d'autres gaz tel CO₂ ou N₂ ne perturbent pas la mesure car ils ne sont pas ionisés.

- Un capteur de température formé d'une résistance en platine protégée dans un tube perforé en acier inoxydable. L'exactitude est de 0,05 °C et la résolution de 0,001 °C.
- Un transducteur de pression constitué par un produit piézorésistant alimenté par un courant constant. Ce capteur est utilisé en océanographie pour mesurer des profondeurs allant jusqu'à 150 mètres. Toutefois, les variations de pression dans la nappe se sont révélées trop faibles et les résultats inexploitable.

Le polymère XEROLYT[®] utilisé pour les électrodes pH et Eh est un électrolyte solide donc plus stable et plus résistant à la pression. Il ne nécessite pas de diaphragme mais possède juste un orifice qui met directement en contact la solution à mesurer et l'électrolyte. Nous avons choisi ce type d'électrode parce que l'entretien est minimal puisqu'il n'y a que peu d'encrassement ou d'empoisonnement.

Un agitateur est monté en série sur ces appareils. Il est placé au milieu des différentes électrodes et permet de mélanger, d'homogénéiser les eaux libres dans la cellule pendant les mesures. C'est très important pour la qualité et la reproductibilité des mesures mais aussi plus spécifiquement pour le capteur polarographique. Au niveau de sa membrane, celui-ci consomme, en faible quantité, de l'oxygène par réduction, pour réaliser ses mesures et appauvrit donc légèrement les eaux. Le renouvellement et l'agitation des eaux permettent d'obtenir des mesures plus précises et plus stables.

Un convertisseur analogique intégré dans le corps de la sonde sous l'emplacement prévu pour les batteries transforme le voltage reçu des capteurs en simples valeurs numériques. Celles-ci, codées sur 16 bits, sont ensuite enregistrées dans la mémoire de la sonde dont la capacité est limitée à 256 kilo-octets.

3.1.2 Installation sur le terrain

La sonde est placée dans un tube en PVC construit spécialement pour former une cellule de mesure étanche vis à vis de l'atmosphère. La partie inférieure du tube est largement ouverte pour permettre la circulation des eaux libres du sol mais un tissu inerte évite le colmatage de l'ensemble du dispositif ainsi que les dépôts sur les électrodes et capteurs. En surface, une tablette prévient les écoulements préférentiels le long du tube en PVC. Un dispositif complémentaire situé sur le côté permet de prélever les eaux libres précisément dans la cellule où sont effectuées les mesures. Les deux tuyaux sont en tygon[®] et en teflon[®], matériaux utilisés pour leur inertie chimique. Cela permet de contrôler ponctuellement toutes les mesures avec des appareils habituellement utilisés sur le terrain (pH-mètre, Eh-mètre portable, électrodes sélectives, etc.). Avec le temps, aucune dérive des capteurs n'a été mise en évidence. Ceux-ci sont toutefois nettoyés et recalibrés systématiquement une à

deux fois par an.

3.1.3 Programmation

La sonde nécessite d'être programmée parce que, par défaut, des mesures en continu sont réalisées toutes les secondes et cela n'est pas nécessaire, au contraire, cela alourdit par la suite les traitements. De plus, nous sommes limités par les capacités de stockage des données dans la mémoire ainsi que par la durée de vie des batteries. Pour cela, le logiciel *eco-mem*[®] nous offre une interface de communication avec la sonde pour paramétrer toutes les fonctions existantes. Nous avons choisi, après de nombreux essais tant au laboratoire que sur le terrain, les paramètres suivants : les mesures sont faites toutes les heures pendant deux minutes à raison d'une mesure par seconde pour chacun des capteurs. La mise en route de l'agitateur est programmée pour débiter une minute avant les mesures et pour continuer pendant toute la durée de celles-ci. Ces paramètres ont été utilisés pour répondre à différentes contraintes telles l'autonomie des batteries et la quantité de données enregistrable dans la mémoire, principalement.

Régulièrement, en connectant un ordinateur portable sur la sonde, les données sont récupérées grâce au logiciel *eco-mem*[®]. Celui-ci permet également de convertir les données brutes, codées sur 16 bits, en valeurs significatives à l'aide des coefficients de calibrations mesurés au laboratoire pour chacun des capteurs juste avant la mise en place sur le terrain. Le logiciel *multipar*[®] quant à lui, nous permet de convertir les données, de les visualiser graphiquement et d'intervenir sur les paramètres de calibrations.

Nous verrons dans la troisième partie concernant la géochimie de la solution du sol que nous obtenons des chroniques pour les différentes mesures effectuées. Cependant, celles-ci sont parfois perturbées par des arrêts intempestifs de l'enregistrement des données dont la responsabilité peut être imputée le plus souvent aux batteries défaillantes. Plus rarement, de courtes pannes, sans raison apparente, perturbent la continuité du signal.

3.2 Les analyses chimiques

Le dispositif de prélèvement de la solution du sol est inspiré de celui proposé par Eleuterius (1980) et adapté par Maître (1991b). À l'aide d'une seringue en *pyrex*[®], il permet de prélever les eaux à l'endroit même où sont effectuées les mesures par la sonde multiparamétrique. Toujours protégées de l'air et de la lumière, les eaux sont ensuite filtrées à 0,45 μm *in situ* avec des filtres en nitrate de cellulose *Millipore*[®].

Sur le terrain, une aliquote est utilisée immédiatement pour doser les sulfures totaux et le fer Fe^{2+} grâce à un spectromètre UV-visible portable *Hach DR/2010*.

Le fer Fe^{2+} en solution est complexé par du di-2-pyridyl-cétone-benzoylhydrazone, DPKBH en abrégé (Pehkonen et al., 1992). La détermination de la concentration se fait à 660 nm, par rapport à une courbe d'étalonnage réalisée au laboratoire et optimisée pour les concentrations attendues (Suárez Iha et al., 1994 ; Jaffrezic, 1997).

Les sulfures totaux (*i.e.* H_2S , HS^- et S^{2-}) sont immédiatement dosés sur le terrain par colorimétrie en milieu acide grâce à la méthode au bleu de méthylène avec la *p*-amino-diméthylaniline (Charlot, 1966 ; American public health association, 1975). La longueur d'onde utilisée, sur le même spectromètre portable, est 665 nm.

Deux aliquotes sont ensuite rapportées au laboratoire et conservées au frais à 2 °C. La première, non acidifiée, est utilisée pour le dosage des anions majeurs par chromatographie ionique (appareil DIONEX isocratic) ainsi que pour la mesure des alcalinités carbonatées (Bourrié, 1976) et non-carbonatées (Keller et al., 1987) sur une chaîne de titration automatisée pilotée sous labview® (Carteaux, 1998). Les seuils de détection pour les analyses par chromatographie ionique sont de 0,0045 mmol.l⁻¹ pour les nitrates et 0,004 mmol.l⁻¹ pour les sulfates. Nous verrons que seulement pour ces deux éléments, les seuils de détections seront fréquemment atteint.

La seconde aliquote est acidifiée sur le terrain par H_2SO_4 suprapur. Au laboratoire, le dosage de la silice, par colorimétrie à 815 nm après complexation par du molybdate d'ammonium, suit un protocole inspiré de Charlot (1966).

Les cations majeurs sont dosés par le Laboratoire d'Analyses de Sols (LAS) de l'INRA à Arras par ICP-AES et ICP-MS.

CHAPITRE 4

La spectrométrie Mössbauer *in situ*

EN 1958, Rudolf MÖSSBAUER découvre des raies d'émission et d'absorption résonnante de rayonnement γ sans recul du noyau au cours de transitions nucléaires (Mössbauer, 2000). Cet "effet Mössbauer" a trouvé immédiatement de multiples applications dans les domaines proches de la physique du solide, du magnétisme ou encore dans des disciplines plus appliquées telle la métallurgie, par exemple. Par la suite, la spectroscopie Mössbauer s'est développée en chimie du solide et petit à petit jusqu'aux sciences de la terre *s.l.* et la pédologie. Aujourd'hui, il est devenu facile de se procurer un spectromètre Mössbauer prêt à l'emploi, des sources radioactives ou encore des cryostats ; de nombreux programmes permettent également d'interpréter et d'ajuster les données pour les différents isotopes Mössbauer existants.

Dans ce chapitre, nous allons tout d'abord rappeler brièvement les principes fondamentaux de la spectroscopie Mössbauer et plus particulièrement celle du fer en réflexion. Ensuite, nous présenterons le spectromètre Mössbauer miniaturisé, ses caractéristiques techniques et les conditions dans lesquelles nous l'avons utilisé avec son dispositif expérimental sur le terrain. Enfin, nous détaillerons les traitements réalisés sur les spectres de données et les principes d'interprétation des interactions hyperfines.

4.1 Les principes de l'effet Mössbauer

L'effet Mössbauer s'applique uniquement à un petit nombre d'éléments chimiques parmi lesquels ^{57}Fe , ^{119}Sn , ^{197}Au et divers isotopes de terres rares notamment. De plus, peu d'entre eux peuvent s'étudier à la température ambiante ; le fer en fait partie. Nous allons développer les principes de l'effet Mössbauer pour le fer, l'élément que nous avons utilisé dans notre étude. Son intérêt pour les sciences de la terre réside essentiellement dans son abondance au sein des matériaux géologiques. D'une façon plus générale, plus de 80 % des travaux réalisés en spectrométrie Mössbauer s'appliquent au fer.

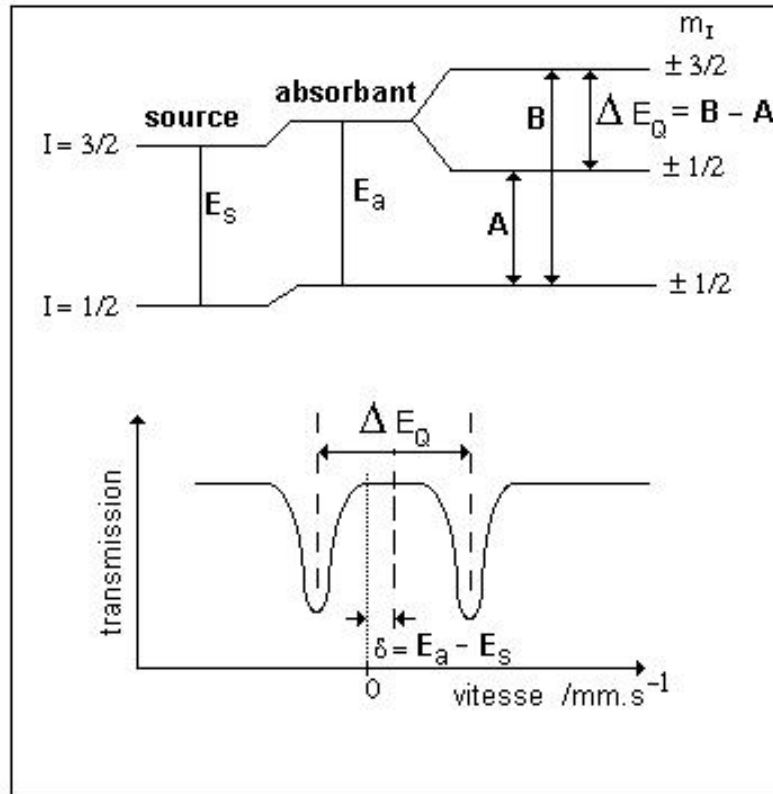


FIG. 4.1 – Schéma des transitions nucléaires et du spectre Mössbauer correspondant.

4.1.1 Aspects théoriques

Le principe de la spectrométrie Mössbauer consiste à mesurer sur un échantillon donné, l'émission de rayonnement γ lorsqu'un noyau de ^{57}Fe à l'état excité revient à son niveau d'énergie fondamental.

En effet, lorsqu'un rayonnement incident issu de la transition $3/2 \rightarrow 1/2$ du ^{57}Co radioactif est absorbé par du ^{57}Fe , il peut entrer en résonance avec l'émission des photons γ d'énergie 14,4 keV principalement mais aussi de 123 et 137 keV. Cet effet de résonance est possible uniquement parce que le rayonnement γ incident du ^{57}Co transporte exactement l'énergie $E = E_{\text{excité}} - E_{\text{fondamental}}$. Cette énergie résulte de la désexcitation nucléaire du noyau émetteur de ^{57}Co qui est capable de la transmettre intégralement au noyau absorbant de ^{57}Fe puisqu'il n'y a pas de perte d'énergie au sein du solide par effet de recul.

Les applications et les mesures de l'effet Mössbauer s'articulent autour des interactions dites "hyperfines" des niveaux nucléaires. En effet, les interactions électriques et/ou magnétiques avec l'environnement électronique mettent en jeu des énergies extrêmement faibles, d'où le terme "hyperfines" pour qualifier les interactions noyau-électrons. Celles-ci induisent des déplacements et des découpages des

niveaux nucléaires et conditionnent la position énergétique et le nombre des transitions Mössbauer entre ces niveaux.

4.1.2 Les paramètres d'interactions hyperfines

Les interactions hyperfines sont de trois types et correspondent aux paramètres caractéristiques des spectres Mössbauer.

✓ *Le déplacement isomérique* : les électrons s du nuage électronique pénètrent à l'intérieur du volume occupé par les charges nucléaires. Ces électrons s "internes au noyau" sont donc soumis à un potentiel électrostatique différent de celui qui existerait si le noyau était véritablement ponctuel. Cette interaction électrique se traduit par un simple décalage en énergie des niveaux nucléaires.

Ce décalage doit être mesuré par rapport à un standard universel ; le fer métal sert couramment de référence.

Il faut préciser que pour obtenir des transitions Mössbauer, il est nécessaire de moduler l'énergie de la transition nucléaire d'émission. Pour cela, on déplace la source avec une vitesse constante v afin de produire un effet Doppler. On peut ainsi définir la variation de l'énergie des rayons γ émis : $\Delta E = E \frac{v}{c}$ où c est la vitesse de la lumière¹. Le centre de gravité du spectre magnétique du fer métal, qui est un sextet, correspond donc à la valeur 0. On appelle alors *déplacement isomérique* δ le décalage, par rapport à la valeur 0, du centre de gravité de la raie Mössbauer considérée.

Sans détailler plus, on précisera encore que pour le fer Fe^{3+} , les valeurs de δ sont comprise entre 0,2 et 0,8 mm.s^{-1} . Pour le fer Fe^{2+} , δ varie de 0,7 à 1,5 mm.s^{-1} .

Pour terminer, on notera l'existence de "l'effet Doppler de second ordre". D'origine relativiste², il s'ajoute au déplacement isomérique δ et se traduit par un déplacement des raies avec la température.

✓ *L'effet quadrupolaire* : le noyau possède, en réalité un moment quadrupolaire Q parce que la distribution des charges nucléaires n'est pas parfaitement uniforme et sphérique. De plus, la présence de charges extérieures au noyau provoque un gradient de champ électrique qui interagit avec ce moment quadrupolaire Q . Cela entraîne une levée partielle de dégénérescence du niveau de spin $I > 3/2$ en deux sous-niveaux $m_I = \pm 3/2$ et $\pm 1/2$ qui dans ce cas simple donne deux raies appelées doublets quadrupolaire (figure 4.1). ΔE_Q est appelé *l'effet quadrupolaire* et correspond graphiquement au décalage entre les deux raies qui, d'ailleurs, sont théoriquement d'intensités égales.

✓ *Les interactions magnétiques hyperfines* : elles résultent du couplage entre le moment magnétique dipolaire du noyau et un champ magnétique effectif. La dégénérescence des niveaux nucléaires devient alors complète. Six transitions entre les

1. Pour le ^{57}Fe , lorsque $v = 1 \text{ mm.s}^{-1}$, cela correspond à une énergie $\Delta E = 8,6 \cdot 10^{-8} \text{ eV}$. Ainsi, tous les spectres Mössbauer sont représentés avec, en abscisse, une vitesse exprimée généralement en mm.s^{-1} et, en ordonnée, une intensité relative.

2. Cela provient du fait que la vitesse quadratique moyenne de déplacement des atomes $\langle v^2 \rangle$ est différente de zéro.

niveaux fondamentaux et excités deviennent permises ; on observe un sextet dont les rapports d'intensités, dans le cas d'une poudre, sont 3 : 2 : 1 : 1 : 2 : 3.

4.1.3 Analyse en réflexion et en transmission

Enfin, techniquement la spectroscopie Mössbauer peut être réalisée en transmission ou en réflexion³. Dans le premier cas, cela consiste schématiquement à placer le détecteur pour compter le rayonnement γ derrière l'échantillon donc après la traversée du rayonnement γ incident. On étudie ainsi la totalité de la masse du solide mais un inconvénient majeur réside dans la préparation de celui-ci puisqu'il doit être placé dans des pastilles très fines pour être analysé.

Par contre, dans le second cas, en réflexion, l'échantillon ne subit aucune préparations puisque nous analysons le rayonnement réémis par la surface après une pénétration relativement peu importante du rayonnement incident.

Concrètement, les pics des spectres seront dirigés vers le haut pour la spectrométrie en réflexion et vers le bas lorsque l'on travaille en transmission.

En réflexion, une autre possibilité consiste à détecter les électrons dits "de conversion". La technique s'appelle CEMS (Conversion Electron Mössbauer Spectroscopy). Elle résulte de l'analyse de l'éjection des électrons internes des couches électroniques K, L, M, etc. lors de la désexcitation du niveau excité du ^{57}Fe .

4.2 Le spectromètre Mössbauer MIMOS–TERRA

4.2.1 L'appareil utilisé et son dispositif

Le spectromètre Mössbauer que nous avons utilisé a été miniaturisé et développé pour la NASA et l'agence spatiale européenne (Klingelhöfer et al., 1996). Il était donc initialement destiné aux missions spatiales vers la planète Mars et il a été spécifiquement adapté aux conditions et à l'environnement terrestre (Klingelhöfer et al., 1999a,b).

Le schéma de la figure 4.2 montre en détail la composition du spectromètre une fois miniaturisé. Le moteur imprime à la source de ^{57}Co un déplacement ; cela produit un effet Doppler sur le rayonnement incident qui, après être passé par le collimateur, rencontre l'échantillon. Le rayonnement réémis est mesuré par les détecteurs puis amplifié avant d'être enregistré. La référence est constituée d'une fine feuille de fer métal. Durant notre étude, nous avons utilisé une source monochromatique de ^{57}Co radioactif scellée dans une matrice en rhodium. Son activité initiale était de 150 mCi.

Pour utiliser le spectromètre sur le terrain, nous avons mis au point un dispositif destiné à recevoir et protéger le spectromètre. Trois parties forment ce dispositif :

3. On dit également en réémission.

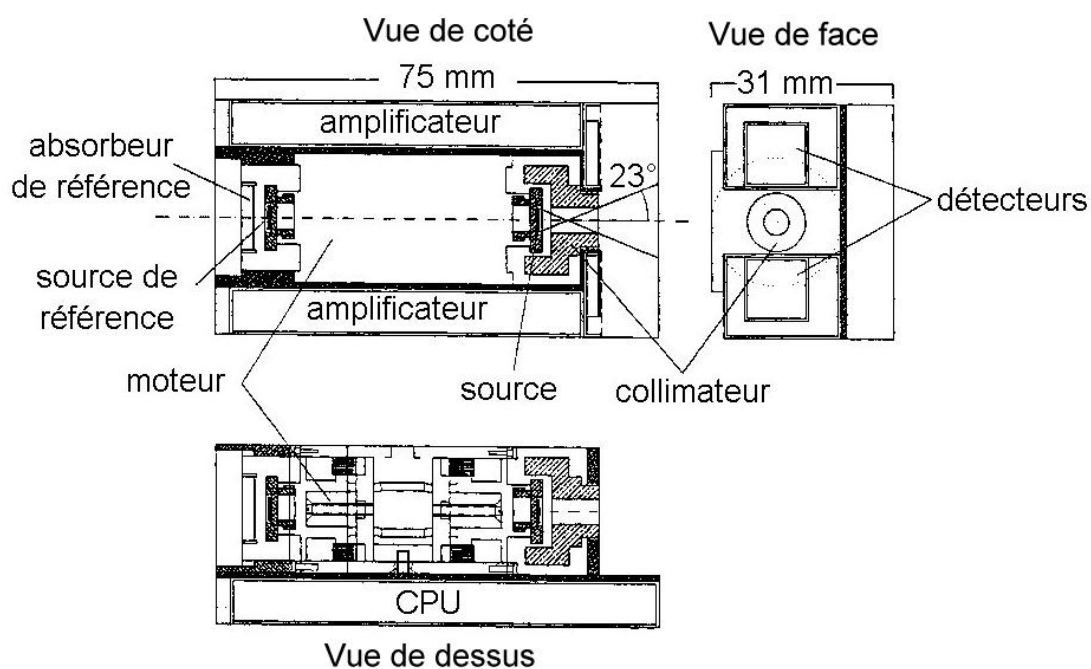


FIG. 4.2 – Schéma simplifié du spectromètre Mössbauer miniaturisé.

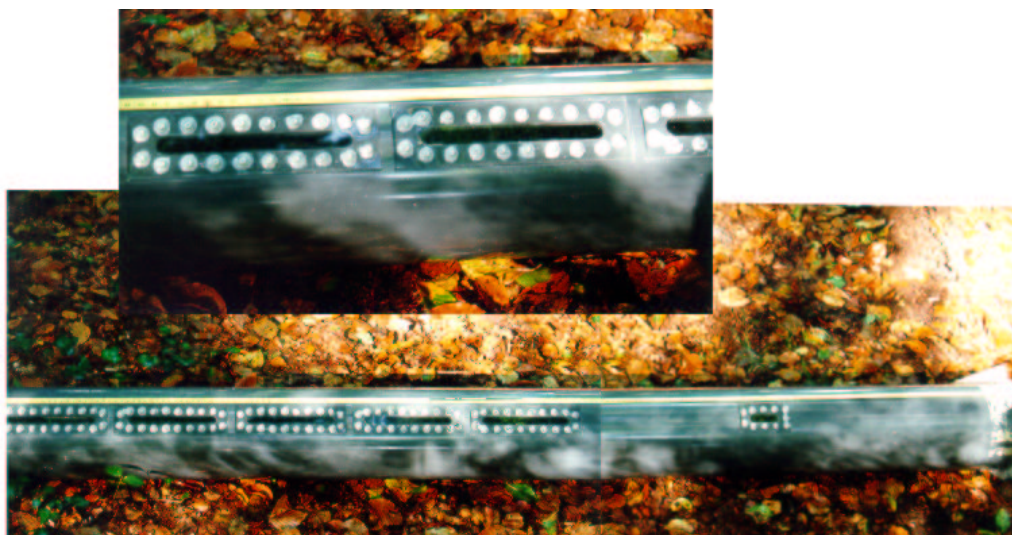


FIG. 4.3 – Photographies du tube en PVC. Celui-ci est percé de fenêtres en plexiglass sur toute sa longueur. Le spectromètre Mössbauer est ensuite descendu dans le tube sur son chariot pour être placé devant une fenêtre et acquérir un spectre.

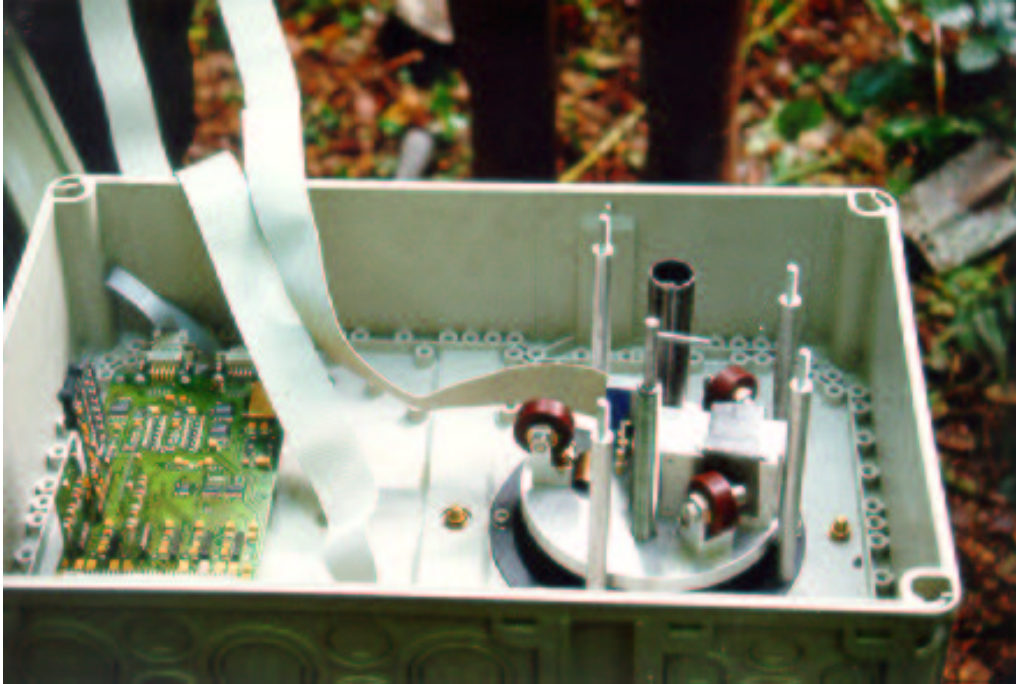


FIG. 4.4 – Sur la droite, le spectromètre Mössbauer miniaturisé est présenté sur son chariot en haut du tube en PVC. Il peut être descendu dans le tube et reste relié à la carte d'acquisition par un long câble plat.

- Un tube en PVC d'un diamètre d'environ 20 cm, d'une longueur totale d'environ 2 mètres pour une épaisseur de 1 centimètre (la figure 4.3 montre le tube en PVC avant son installation dans le sol). Il est percé sur toute sa longueur de fenêtres en plexiglas au travers desquelles les spectres seront acquis. Le spectromètre est placé sur une plateforme, mobile avec la profondeur puisqu'elle peut être déplacée dans le tube le long d'un guide et d'une tige filetée. Cet appareillage peut être positionné très précisément en face d'une des fenêtres pour acquérir un spectre Mössbauer du sol situé juste derrière au contact.
- Le tube est surmonté d'un boîtier étanche qui contient la carte d'acquisition des données. La figure 4.4 est une photographie de ce boîtier dans lequel on aperçoit le spectromètre Mössbauer, à droite ; il est à ce moment là en haut du tube sur son chariot. Il est relié à la carte d'acquisition des données, à gauche, par un long câble plat. En connectant un ordinateur portable sur cette carte électronique, nous pouvons transférer les dernières données enregistrées et programmer, via un petit logiciel, les paramètres nécessaires au bon fonctionnement du spectromètre.
- Une autre boîte étanche est placée au pied de ce dispositif. Elle est reliée par un câble à la carte électronique et contient les batteries de 12 V qui sont changées tous les dix jours.

4.2.2 La mise en place sur le terrain

Pour installer le tube en PVC contenant le spectromètre Mössbauer, nous avons, au préalable, réalisé un carottage d'un diamètre légèrement inférieur à celui du tube. Ensuite, nous avons glissé celui-ci dans le trou jusqu'à une profondeur d'environ un mètre.

Par la suite, nous avons pu observer qu'il s'était établi un parfait contact entre le sol et le tube à toutes les profondeurs. Cela était important pour la qualité des mesures puisque la profondeur d'investigation du rayonnement γ est très faible.

De nombreuses positions de référence ont été définies à différentes profondeurs. Le spectromètre est descendu à l'aide d'une tige filetée dont le pas de vis est de 1,75 mm par tour. On peut donc le positionner avec une excellente précision et revenir de nombreuses fois, au cours du temps, sur le même point.

Généralement, deux fois par semaine, le spectromètre était déplacé pour enregistrer un nouveau spectre à une autre position en profondeur.

4.3 Les spectres Mössbauer acquis sur le terrain

4.3.1 Sur la qualité des résultats

Les spectres Mössbauer obtenus sur le terrain sont d'aussi bonne qualité que ceux réalisés au laboratoire. Les principaux facteurs qui conditionnent ces bons résultats *in situ* lorsque le spectromètre est placé dans le tube en profondeur sont :

- la quantité absolue de fer présent au point analysé : plus il y a de fer, plus le rayonnement γ réémis sera intense ;
- la durée d'acquisition du signal : plus le signal est acquis longtemps, plus la quantité de rayonnement γ réémis et ensuite comptée sera importante ;
- la cristallinité des phases ferrifères analysées : plus la phase est bien cristallisée, meilleur et plus précis sera le spectre ;
- les obstacles à traverser, aussi bien à l'aller pour le rayonnement γ incident qu'au retour, entre l'absorbant et la source ou les détecteurs : en l'occurrence, il faut considérer aussi bien les fenêtres en plexiglas qui sont d'une épaisseur de 2 mm que la distance jusqu'à celles-ci qui est d'environ 5 mm ;
- le bon contact entre le sol et les fenêtres du tube : cela a été observé lors de la mise en place du tube ainsi qu'à travers les fenêtres. Lorsqu'il est engorgé, le sol compense facilement les espaces ;
- la présence d'eau dans le sol.

La précision des mesures sur les pourcentages relatifs de chaque doublet est, au plus, de 1 à 2 % pour les horizons les plus profonds où les spectres sont les plus précis et de 5 à 6 % pour les horizons superficiels où la qualité des spectres est moins bonne.

4.3.2 Les traitements réalisés sur les données

Les données sont enregistrés dans l'EEPROM (Electrically Erasable Programmable Read-Only Memory) de la carte mère sur 512 canaux. Chaque canal correspond à une vitesse donnée de la source par rapport à l'échantillon, en mm.s^{-1} . Mais ce déplacement aller et retour de la source génère en fait un spectre double, symétrique par rapport à la valeur de la vitesse maximale. Celui-ci s'étend donc de $-V_{max}$ à $+V_{max}$ en passant par 0 .

La première opération consiste donc à replier ce spectre sur lui-même. Cela a pour effet non seulement de doubler la précision des données, mais aussi d'annihiler l'effet géométrique dû à la variation d'angle solide entre la source et l'échantillon⁴.

Les doublets et les sextets⁵ sont déterminés à partir des spectres Mössbauer à l'aide d'un programme de déconvolution. La courbe enveloppe du spectre Mössbauer contient la réponse de 100 % du signal réémis par l'échantillon étudié. L'aire déterminée par cette courbe correspond, en réalité, à plusieurs signaux, plusieurs doublets en l'occurrence, qu'il convient de distinguer. Des courbes gaussiennes et/ou lorentziennes sont ajustées statistiquement selon un critère de moindres carrés. Les principaux paramètres variables que l'on détermine alors sont : le déplacement isomérique δ , l'effet quadrupolaire ΔE_Q , l'intensité des raies et leur largeur à mi-hauteur. D'autres paramètres prennent en compte des effets d'importance moindre comme l'asymétrie des pics par exemple.

4.3.3 Aspects quantitatifs

L'abondance naturelle du ^{57}Fe est de 2,245 %. Cette constance permet de considérer les analyses Mössbauer comme étant quantitatives. En effet, la proportionnalité entre les aires des doublets des spectres Mössbauer des différentes phases ferrifères et la fraction de fer analysé est préservée lorsque toutes les espèces sont identifiées. Plus clairement, la somme des aires des doublets et sextets représente 100 % du fer total. Si la quantité de fer total dans l'échantillon est connue, alors la quantité de chaque espèce ferrifère peut être déduite des spectres Mössbauer.

4. Cet effet est d'autant plus important que les vitesses de déplacement relatives sont grandes.

5. Par la suite, nous ne parlerons plus que de doublets pour les spectres acquis *in situ* puisqu'aucune des phases ferrifères observées ne présente de sextets.

CHAPITRE 5

L'étude par diffraction de rayons X

5.1 Les échantillons utilisés

NOUS AVONS PRÉLEVÉ, en octobre 1998, cinq échantillons en fonction de la profondeur, spécifiquement pour cette étude de diffraction de rayons X (tableau 5.1). Les caractères rédoxiques, réductiques ou réoxydés utilisés dans ce tableau informent sur l'état de l'échantillon au moment de son prélèvement. Pour une profondeur donnée, par exemple 100 cm, selon la période de l'année et les caractéristiques hydro-géochimiques de la nappe, l'arène sera toujours sablo-argileuse mais parfois complètement réduite et d'un bleu caractéristique ou alors totalement réoxydée et de couleur orangé. Pour plus de détails, on pourra se reporter à la description du site de Fougères faite au chapitre 2.2.1 page 22.

5.2 Aspects techniques de l'instrumentation

Le diffractomètre utilisé à l'unité sol et agronomie de Rennes-Quimper est un Siemens D 500 (40 kV, 20 mA) qui fonctionne grâce à une source Co-K α munie d'un monochromateur à graphite. Pour nos échantillons, nous avons fixé les paramètres suivants :

- acquisition pour des valeurs de 2θ comprises entre 3 et 45 ° ;
- le pas d'analyse est de 0,02 ° ;
- le temps de comptage est de 10 secondes par pas ;
- le mode de comptage est en balayage.

Les données sont ensuite traitées et analysées à l'aide du logiciel Siemens Diffrac AT EVA[®]. Les minéraux possèdent tous un spectre caractéristique (référéncé dans une base de données comme, par exemple, le fichier JCPDS) qui permet, en principe, de les caractériser (Brindley, 1980). De plus, nous avons utilisé un logiciel de déconvolution des signaux DECOMPXR (Lanson et Besson, 1992). En effet, les

TABLE. 5.1 – Profondeur et nature des horizons lors du prélèvement des échantillons pour l'étude par diffraction de rayons X.

échantillon	horizon de prélèvement	profondeur
1	horizon limoneux rédoxique	20 cm
2	horizon limoneux rédoxique	40 cm
3	horizon limoneux réductique	60 cm
4	arène granitique réductique	80 cm
5	arène granitique réoxydée	100 cm

échantillons naturels sont souvent complexes et présentent de nombreux minéraux argileux. Le logiciel DECOMPXR permet, à partir d'un spectre brut de rayons X, de séparer les composantes de chacun des minéraux présents. Ceci est particulièrement utile dans le domaine des minéraux argileux parce que les signaux de ceux-ci se superposent dans une même gamme de valeurs. Nous avons donc appliqué cette déconvolution des signaux sur tous les spectres de diffraction obtenus pour les valeurs de 2θ comprises entre 3 et 15°. C'est, en effet, dans cet éventail de valeurs que l'on peut différencier les réflexions des plans 001 des minéraux argileux.

Tous les spectres de rayons X ainsi que leurs déconvolutions sont regroupés en annexes excepté celui de l'échantillon 5 présenté à titre d'exemple : la figure 8.1 page 59 révèle les spectres de rayons X après les différents traitements réalisés tandis que la figure 8.2 page 60 montre les déconvolutions de ces spectres avec le logiciel DECOMPXR.

5.3 Traitement des échantillons

Nous avons séparé la phase argileuse, *i.e.* inférieure à deux microns, par une série de sédimentation successive dans des allonges en respectant la loi de Stokes : à 20 °C, profondeur de décantation de 20 cm après 20 heures de sédimentation.

Aucun traitement particulier visant à éliminer la matière organique ou le calcaire n'a été nécessaire. Les argiles ensuite recueillies sont déposées sur des lames minces avant de subir les traitements décrits par Robert et Tessier (1974), Robert (1975) et Caillère et al. (1982) et que nous allons rappeler brièvement. Ensuite, elles sont placées dans le diffractomètre. Ces nombreux traitements permettent de caractériser précisément les différents type d'argiles dans des conditions standards et comparables :

- Les échantillons sont tous saturés avec l'ion magnésium afin d'étudier les spectres d'argiles avec une saturation complète par un seul cation. On évite ainsi de comparer entre eux des échantillons dont la saturation cationique n'est pas parfaitement contrôlée.
- La saturation par le potassium permet une première différenciation entre les smectites et les vermiculites qui se "referment" vers 10 à 12 Å alors que les

minéraux intergrades voient leur pic principal rester vers 12 à 14 Å.

- Le test de gonflement à l'éthylène glycol permet d'identifier les minéraux de type smectites. En effet, ceux-ci incorporent deux couches d'éthylène glycol entre leurs feuillets et "gonflent" ainsi jusqu'à des distances interfoliaires de 17 à 18 Å.
- Après leurs saturations au magnésium, les échantillons sont chauffés à différentes températures (350 °C, 450 °C et 550 °C). Cela permet dans de nombreux cas de caractériser et de comprendre le comportement de certains minéraux. Par exemple, à partir de 200 à 400 °C, le phénomène de déshydroxylation commence. Les hydroxydes (tels la goethite, la gibbsite, la boehmite) verront leurs raies caractéristiques disparaître progressivement. Quant aux minéraux intergrades entre vermiculites et chlorites (*i.e.* à couche hydroxyde discontinue), on observera un retour progressif de la raie 001 de 14 vers 10 Å. Contrairement à la déshydratation qui intervient vers 110 °C, le phénomène n'est pas réversible. La kaolinite est parfois encore présente à 450 °C mais disparaît toujours complètement à 550 °C.

CHAPITRE 6

Les extractions chimiques par dissolution sélective en cinétique sous atmosphère contrôlée

CE CHAPITRE présente brièvement les différentes techniques d'extraction chimique par dissolution sélective ainsi que leurs protocoles spécifiques que nous avons mis en œuvre spécifiquement pour nos échantillons. Nous montrerons pourquoi nous avons développé cette étude en cinétique tout en cherchant à rester le plus proche possible des conditions physico-chimiques initiales. Cela montrera l'intérêt d'une bonne conservation des échantillons lors de leurs prélèvements en les protégeant immédiatement de l'oxydation puis en travaillant complètement sous boîte à gants.

6.1 Introduction

Les techniques d'extraction chimique par dissolutions sélectives pour l'étude des oxydes de fer des sols ont été développées selon deux approches différentes. Initialement, le but recherché était de retirer du sol des composés, notamment amorphes ou cryptocristallins, qui ne permettaient pas une caractérisation précise des autres phases que l'on souhaitait observer. Cela concernait non seulement les oxydes de fer et d'aluminium mais aussi la matière organique.

Parallèlement, face aux faibles abondances du fer dans les sols, les outils habituels des minéralogistes et des pédologues, comme la diffraction de rayons X ou la microscopie, n'étaient pas adaptés pour une reconnaissance simple et précise en routine de ces mêmes oxydes. Aussi, les méthodes chimiques d'extraction ont été utilisées pour débarrasser un échantillon de sol d'une fraction de ses oxydes de fer et ensuite pour quantifier par l'analyse des réactifs d'extractions les fractions ainsi dissoutes. Désormais, plusieurs familles de réactifs sont ainsi couramment utilisées pour caractériser des fractions minéralogiques souvent au travers de leurs différents degrés de cristallisation :

- les acides forts tels l'acide chlorhydrique ou l'acide fluorhydrique ;

- les complexants (par des ligands organiques ou non) comme l'oxalate (Tamm, 1922), l'EDTA (Borggaard, 1976), le citrate–bicarbonate ou encore le pyrophosphate (Mc Keague, 1967);
- les complexants comme ceux précédemment cités combinés avec un agent réducteur *e.g.* le citrate–bicarbonate–dithionite (Deb, 1950 ; Mehra et Jackson, 1960)

L'inconvénient majeur de ces techniques résulte donc de leur non-spécificité minéralogique (Borggaard, 1988). En effet, les mises en solution ne sont pas simplement fonction de la minéralogie mais aussi des propriétés et des cinétiques de dissolution qui sont étroitement liées aux degrés de cristallinité des constituants ainsi qu'à la pureté des minéraux ou la quantité des substitutions. Tout ceci fait que nous sommes loin de détenir une technique de dissolution idéale qui laisserait intactes toutes les phases minérales d'un échantillon à l'exception de celle que nous souhaiterions caractériser.

Les réactifs chimiques que nous avons utilisés sont le citrate–bicarbonate (CB en abrégé) et le citrate–bicarbonate–dithionite (CBD en abrégé). Ce dernier, tout d'abord, allie un complexant organique, le citrate, à un réducteur puissant, le dithionite, dans une solution tamponnée par du bicarbonate. En effet, lorsque le potentiel d'oxydo–réduction est suffisamment bas, la plupart des oxydes de fer *s.l.* sont mis en solution du fait de la plus forte solubilité des composés de fer^{II}; c'est le rôle du dithionite. Toutefois, celui-ci perdant rapidement ses propriétés réductrices, il est nécessaire qu'un ligand à fort pouvoir de complexation, comme le citrate, empêche la reprécipitation du fer dissous. Finalement, la solution est tamponnée à un pH optimal (environ 7 à 8) grâce au bicarbonate (Borggaard, 1982). Ainsi, toutes les formes du fer, qu'elles soient bien cristallisées, cryptocristallines, complexées ou adsorbées, sont réduites, mises en solution et se retrouvent dans la solution extraite. Seul le fer inclus dans le réseau des silicates est laissé intact comme l'ont montré notamment Mitchell et al. (1971).

La différence, pour une même durée d'extraction, entre les quantités d'éléments extraits par ces deux réactifs (*i.e.* CBD–CB) permet d'apprécier uniquement la contribution de l'agent réducteur et ainsi, la part des éléments associés au fer au sein des oxydes de fer réductibles par le dithionite (Jeanroy et al., 1991 ; Trolard et al., 1995).

Le citrate–bicarbonate, quant à lui, peut aussi être utilisé comme un réactif d'extraction sélective à part entière. On montre ainsi (Soulier et al., 1994 ; ? ; Trolard et al., 1997):

- qu'il ne dissout pas les oxydes de fer cristallisés tels l'hématite et la goéthite;
- qu'il dissout les "gels" ferriques produits lors de la synthèse de la lépidocrocite et de la ferrihydrite;
- qu'il dissout des complexes organo–métalliques;
- qu'il dissout en quelques heures des rouilles vertes.

6.2 Protocole expérimental

Les échantillons sont conservés à l'abri de l'air et de la lumière dès leur prélèvement sur le terrain puis éventuellement au frais à 2 °C au laboratoire s'ils ne sont pas utilisés immédiatement. Les réactifs sont préparés juste avant l'expérience comme ceci :

- réactif citrate–bicarbonate : mélange de 9,82 g de bicarbonate de sodium NaHCO_3 ($M=84 \text{ g.mol}^{-1}$) et de 78,43 g de citrate de tri–sodium $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7,2 \text{ H}_2\text{O}$ ($M=294,1 \text{ g.mol}^{-1}$) dans un litre d'eau ultra–pure.
- réactif citrate–bicarbonate–dithionite : on ajoute du dithionite de sodium $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ ($M=174,1 \text{ g.mol}^{-1}$) à 0,5 g de l'échantillon de sol. La solution de citrate–bicarbonate est ensuite ajoutée. Un gramme de dithionite de sodium est ajouté pour 50 ml de citrate–bicarbonate soit 20 g pour 1 litre.

Les échantillons et les réactifs sont introduit par un sas dans la boîte à gants sous atmosphère d'azote¹. Pour cette étude en cinétique, les durées de réactions choisies sont : 1 heure, 6 heures, 48 heures (2 jours), 168 heures (1 semaine) puis 336 heures (2 semaines) et 504 heures (3 semaines).

Pour chacune de ces durées, les échantillons sont tamisés à l'aide d'un tamis à mailles rondes de 2 mm de diamètre. Quatre aliquotes de 500 mg sont pesées puis placées dans quatre flacons étanches en polypropylène. Deux d'entre eux sont remplis avec 50 ml de réactif citrate–bicarbonate et les deux autres avec 50 ml du réactif citrate–bicarbonate–dithionite². Au début de l'expérience, les échantillons sont dispersés grossièrement dans les solutions d'extraction. Ensuite, ils sont secoués énergiquement plusieurs fois par jour pendant toute la durée de l'expérience pour une parfaite homogénéisation et une meilleur réactivité.

Toutes les solutions d'extractions sont récupérées pour être filtrées à 0,45 μm sous azote avec des filtres en nitrate de cellulose Millipore® dans des modules Sartorius® avant d'être analysées par ICP–AES au Centre de Pédologie Biologique du CNRS de Nancy. Quelques gouttes d'acide chlorhydrique suprapur sont ajoutées pour une meilleure conservation des aliquotes.

6.3 Intérêts et limites du protocole

Le protocole, ainsi que les échantillons que nous utilisons, posent plusieurs problèmes qu'il convient de préciser avant tout. En premier lieu, la plupart des échan-

1. Un piège à oxygène ainsi qu'un test de présence d'oxygène gazeux (Charlot, 1966) sont utilisés durant toute l'expérience dans la boîte à gants.

2. Le rapport "masse de sol / volume de solution" ainsi utilisé est de 1 pour 100.

tillons présentent une forte hétérogénéité que des prélèvements de 500 mg ne sauraient lever. Que ce soit la présence de bandes diffuses et de taches ou que ce soit dû à la granulométrie et son changement avec la profondeur, cette hétérogénéité peut être rendue, en partie, responsable des écarts ponctuels parfois observés.

De plus, les échantillons, une fois dispersés grossièrement, sont agités plusieurs fois par jour pendant toute la durée des extractions. La périodicité de cette agitation manuelle influence sûrement la cinétique et ce, surtout pour les faibles durées d'extractions (une heure et six heures). De plus, il semble qu'il y ait un effet de vieillissement des précipités; effet d'autant plus flagrant que les quantités maximales extraites, pour un élément, le sont rapidement. Cela se traduit par un fléchissement des courbes au cours du temps. Les quantités extraites seraient donc légèrement sous-estimées et ce, d'autant plus que la durée d'extraction est plus longue.

Enfin, il faut bien noter qu'aucun fractionnement n'a été réalisé sur les échantillons. Les caractéristiques que nous mettrons en évidence par ces extractions sélectives en cinétiques sont donc relative à la fraction totale et ne pourront pas facilement être corrélées avec les données de l'étude spécifique de la phase argileuse par diffraction de rayons X, par exemple. C'est un des inconvénients de cette expérience qui cherche plutôt à étudier les échantillons dans leur totalité sans modifications.

Toutefois, il convient d'insister particulièrement sur deux points fondamentaux : l'effort qui a été réalisé pour la conservation des échantillons dans les conditions les plus proches du milieu naturel afin que les formes minéralogiques n'évoluent pas et l'étude en cinétique des extractions.

L'intérêt de l'étude en cinétique, plutôt que d'avoir une image unique et ponctuelle, réside dans l'appréciation des différences entre les extractions des quatre éléments chimiques étudiés en fonction du temps. En effet, nous avons, par exemple, observé que le magnésium avait un comportement très particulier comparé aux autres éléments extraits puisque systématiquement tout le magnésium était immédiatement extrait après seulement quelques heures. Cela nous permet de dire qu'il n'est sûrement pas présent dans une même phase que le silicium, l'aluminium ou le fer³.

6.4 Les échantillons de Fougères

Nous avons utilisé pour cette expérience trois échantillons préservés de l'oxydation qui proviennent des horizons suivant : horizon limoneux réductique, arène granitique réductique, arène granitique réoxydée (*cf.* description du profil page 22). Ils correspondent aux échantillons 3, 4 et 5 (*cf.* tableau 5.1) sur lesquels d'autres analyses ont été effectuées (rayons X, analyses totales et granulométrie).

3. Une simple analyse ponctuelle, à un temps donné, ne nous aurait pas fourni cette information.

CHAPITRE 7

La microscopie électronique à balayage

DEUX ÉTUDES PAR MICROSCOPIE ÉLECTRONIQUE À BALAYAGE ont été réalisées sur des échantillons naturels fraîchement prélevés et conservés à l'abri de la lumière et de l'oxygène de l'air.

La première fois, nous avons cherché à concentrer, par sédimentation successive, la phase granulométrique des argiles tout en opérant dans des conditions très strictes d'anoxie. Deux échantillons ont été utilisés ici : le premier provient de l'arène réductrice et le second de l'arène réoxydée.

Le protocole expérimental est le suivant : sous boîte à gant et atmosphère d'azote, nous avons laissé sédimenter des échantillons de sols dans des allonges remplies d'eau ultra-pure dans lesquelles nous avons ajouté du dithionite de sodium en très faibles quantités¹. Plusieurs sédimentations ont été ainsi réalisées par siphonnage des 20 premiers centimètres de la partie surnageante au bout de 20 heures. Après cinq sédimentations successives, une dernière aliquote est prélevée puis filtrée à 0,45 μm . La fraction recueillie est placée dans une cellule hermétique avant d'être sortie de la boîte à gant pour être métallisée. Les observations ont ensuite été réalisées avec un appareil Philips XL 20 équipé d'un système de microanalyse X Oxford Analytical à l'unité sol et agronomie de l'INRA de Rennes-Quimper.

Une seconde séance d'analyse a été réalisée sur un appareil Philips du Centre Pluridisciplinaire de Microscopie et de Microanalyse (CP²M) laboratoire de l'université de Aix-Marseille III. L'échantillon est ici utilisé brut, sans aucun traitements préalables. Il provient de l'arène réductrice et a été également protégé de l'oxydation par l'air ou la lumière.

1. Environ 10^{-6} mole de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ rendent 1 litre d'eau suffisamment réductrice pour ne pas oxyder les phases réduites présentes dans nos échantillons.

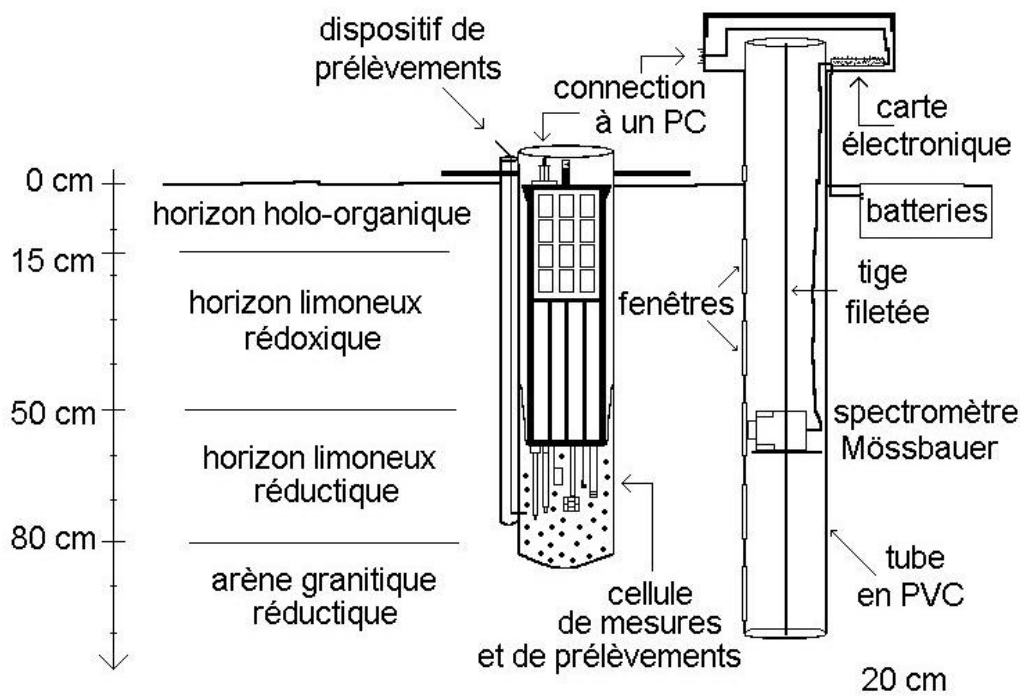


FIG. 7.1 – Représentation synthétique du dispositif de suivi sur le terrain.

Synthèse de la première partie

CETTE PREMIÈRE PARTIE était consacrée à la présentation du site ainsi qu'aux outils et méthodes utilisés. Plusieurs types de données ont été acquises et seront discutées dans la prochaine partie :

- les données de base telles que la composition chimique, la granulométrie, les pH eau et KCl, la capacité d'échange cationique, etc. ;
- les données de terrain comme le suivi par le spectromètre Mössbauer, la sonde multiparamétrique, les analyses de fer et de sulfures et les mesures piézométriques ;
- les données d'expériences au laboratoire : extractions sélectives, microscopie électronique à balayage, diffraction des rayons X ;
- les données climatiques.

Les données de base ainsi que les analyses aux rayons X sont les seules à avoir été réalisées sur des échantillons non protégés de l'oxydation. Les autres ont été acquises soit préférentiellement sur le terrain, soit dans des conditions préservant leur état d'oxydo-réduction.

La figure 7.1 rappelle le dispositif complet qui a été installé sur le terrain.

**DEUXIÈME PARTIE : LES
TRANSFORMATIONS
MINÉRALOGIQUES**

CHAPITRE 8

Les résultats obtenus par diffraction de rayons X

POUR PRÉSENTER LES RÉSULTATS ACQUIS, nous commencerons par examiner les caractéristiques minéralogiques générales reconnues dans les cinq échantillons du profil. Ensuite, nous regarderons les minéraux argileux *s.l.* clairement identifiés et appartenant à la partie des spectres $2\theta < 16^\circ$ ainsi que les reconnaissances moins précises. Enfin, nous préciserons quelles sont les particularités que nous avons rencontrées le long du profil et spécialement pour l'échantillon 5 afin de discuter plus généralement les informations apportées par la diffraction de rayons X.

Nous nous appuyerons dans ce chapitre sur les spectres de rayons X de l'échantillon 5 prélevé à 100 cm de profondeur (figure 8.1 page 59) ainsi que sur leurs déconvolutions (figure 8.2 page 60). On trouvera en annexes les résultats complets obtenus pour tous les autres échantillons¹. Il est important de rappeler que ces analyses ne sont pas quantitatives et que seuls les spectres réalisés sur la fraction argileuse *i.e.* inférieure à deux microns (*cf.* paragraphe 5.3) seront présentés et discutés.

8.1 Les principaux minéraux reconnus

Par ordre d'importance, les minéraux courants présent au sein du profil sont :

- Le quartz : pour les trois échantillons de l'horizon limoneux, les deux principales raies hkl (100 et 101) situées à 3,34 Å et 4,26 Å sont bien visibles. Dans l'arène granitique réductique, cette dernière raie est moins intense tandis que dans l'arène granitique réoxydée, elle est difficilement décelable.
- Les feldspaths : bien qu'elles soient peu intenses, on observe, sur tous les échantillons, les raies principales de l'orthose (vers 3,24 Å) et des plagioclases (variable vers 3,18 Å). De plus, même si la hauteur des pics est assez variable, ces deux minéraux sont nettement moins bien représentés dans l'arène réductique et seuls les plagioclases montrent une raie significative dans l'arène réoxydée.
- La lépidocrocite : la raie principale située à 6,26 Å a pu être identifiée sans

1. Les spectres, leurs déconvolutions et les tous les paramètres de ces déconvolutions.

équivoque bien qu'étant assez faible et ce, uniquement dans l'échantillon 5.

8.2 Les différents minéraux argileux

Nous allons maintenant nous intéresser principalement à la partie des spectres de rayons X dont les valeurs de 2θ sont comprises entre 6 et 16° et que nous avons décomposée en différents signaux à partir du logiciel DECOMPXR (*cf.* chapitre 5.3 page 46).

Les argiles 1/1

- La kaolinite : elle est très présente dans tous les échantillons du profil et représente de 23 à 40 % des minéraux argileux. Les raies les plus intenses (001 et 002) respectivement à 7,13 et 3,57 Å disparaissent à 550 °C et ne se déplacent pas lorsque la lame est saturée à l'éthylène glycol. Toutefois, le pic s'élargit à sa base et s'intensifie avec la profondeur de prélèvement.

Les argiles 2/1

- Une illite : les raies à 9,98 Å et 4,98 Å, indifférentes aux traitements effectués, nous informent que nous sommes en présence d'une argile micacée *s.l.*. De même que pour la kaolinite, la hauteur et la largeur à la base des pics augmentent avec la profondeur de prélèvement de l'échantillon. Ils représentent de 7 à 20 % de l'ensemble des minéraux argileux.
- Les autres minéraux 2/1 : pour l'échantillon 1, la saturation au magnésium comme à l'éthylène glycol donne un pic à 14,35 Å qui disparaît lors de la saturation au potassium et au cours du chauffage. Ce comportement est caractéristique de celui d'une vermiculite ; elle représente 8 % du signal total des minéraux argileux.

L'échantillon 2 ne montre pas véritablement de pics vers 14 Å quels que soient les traitements réalisés.

Par contre, les échantillons 3, 4 et 5 montrent un pic variable (de 14,05 à 14,25 Å) qui ne disparaît pas complètement avec une saturation au potassium et ne se déplace pas avec l'éthylène glycol. Les surfaces calculées par le logiciel DECOMPXR représentent de 3 à 6 % du signal total. Ce comportement intermédiaire est caractéristique des minéraux appelés smectites de transformation ou de dégradation (Robert et Barshad, 1972 ; Duchaufour, 1997). Ces dernières résultent de l'altération des illites et possèdent des propriétés voisines des smectites et des vermiculites.

- Les minéraux interstratifiés et intergrades : tous les échantillons montrent entre 10 et 14 Å une phase mal cristallisée et mal définie. L'intensité maximale du pic modélisé varie depuis 12,7 jusqu'à 10,8 Å lorsque la lame est portée à 550 °C. Toutefois, l'absence d'observation aux très petits angles de diffraction ($2\theta < 5^\circ$) ne permet pas de discuter la nature d'éventuelles interstratifications.

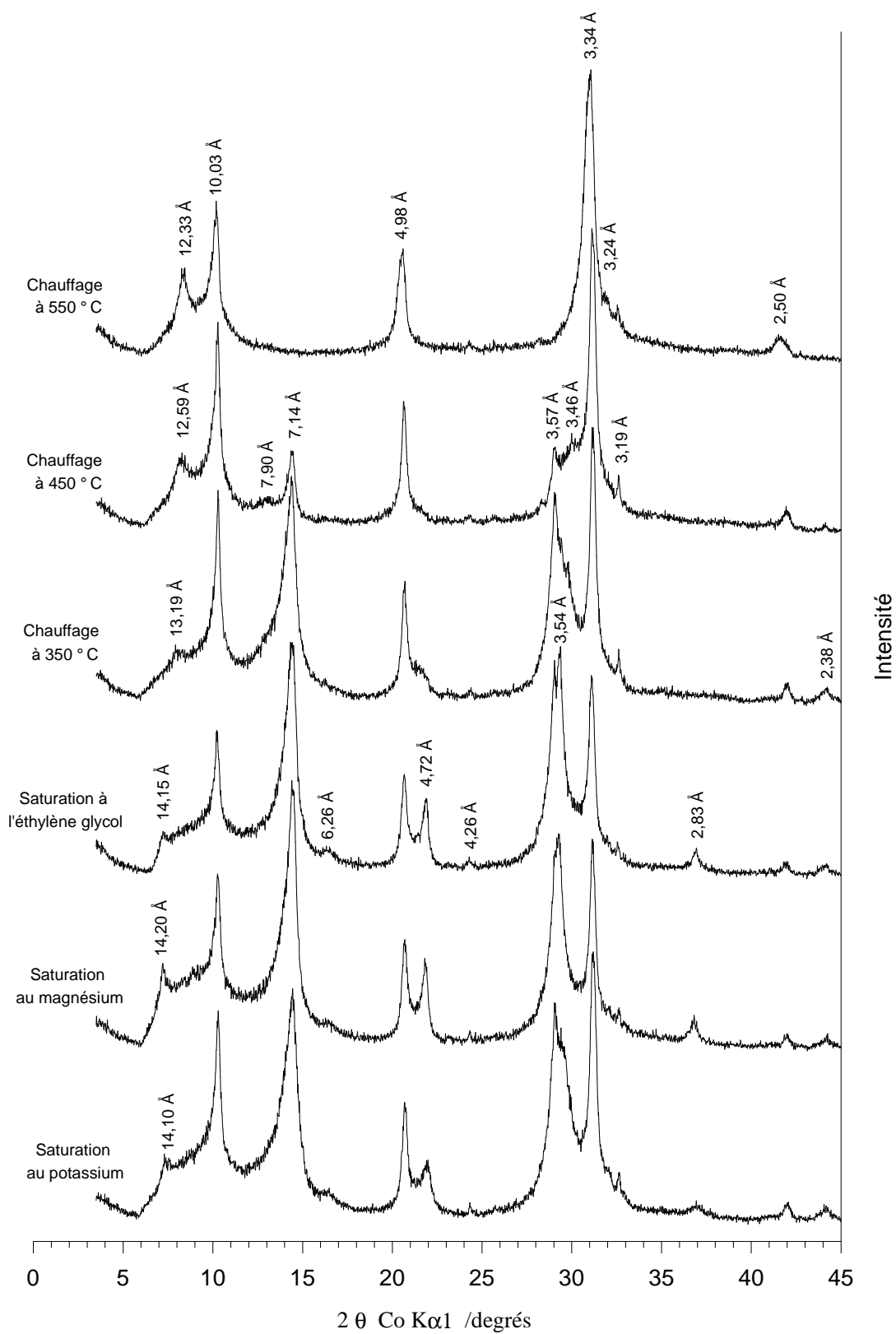


FIG. 8.1 – Superposition des spectres de rayons X de l'échantillon 5.

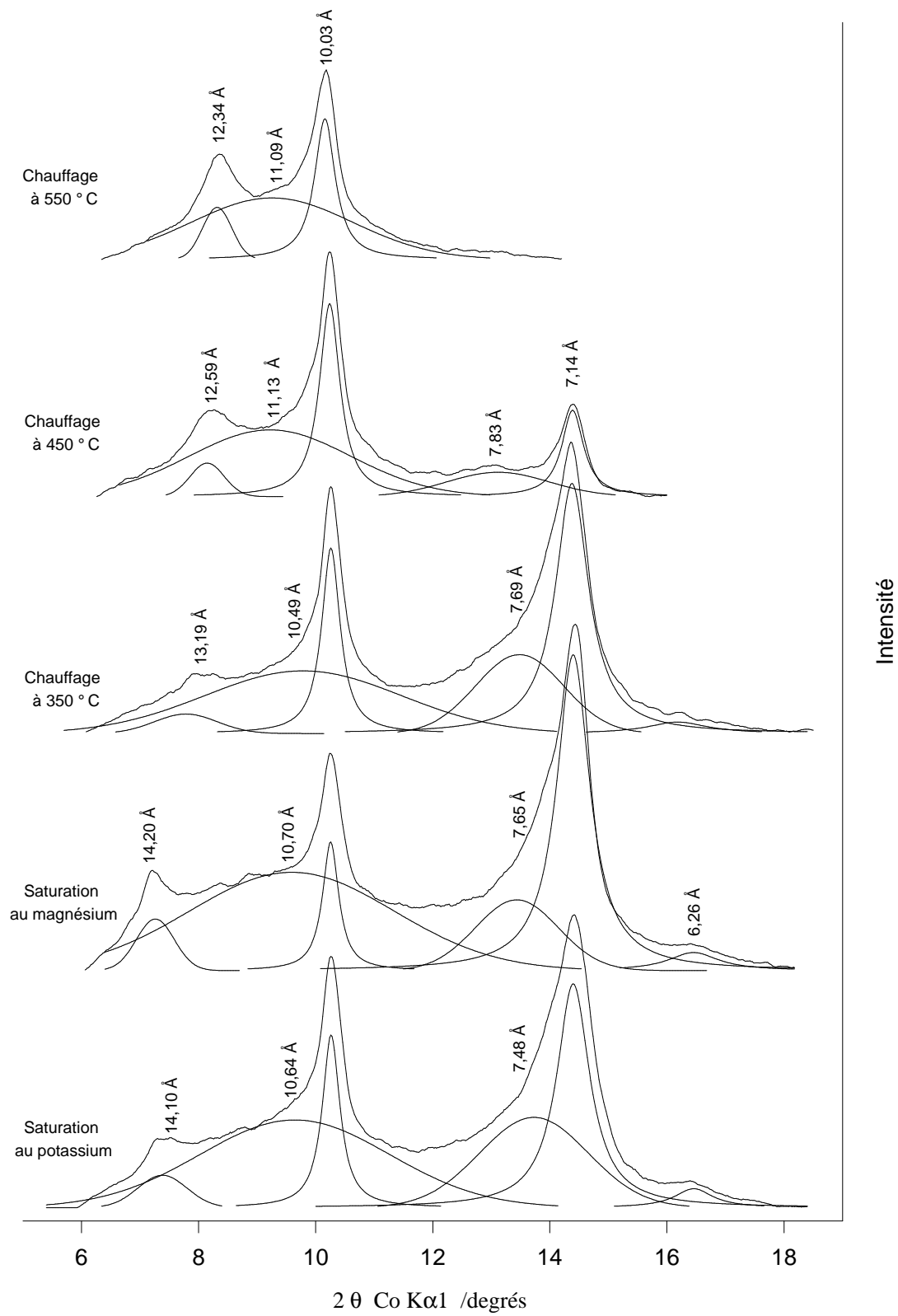


FIG. 8.2 – Déconvolution des spectres de rayons X de l'échantillon 5.

TABL. 8.1 – *Tableau synoptique des raies, exprimées en angström, des différents minéraux clairement identifiés sur les cinq échantillons.*

vermiculite	illite <i>s.l.</i>	kaolinite	quartz	lépidocrocite	plagioclases
14,2	9,98	7,14	3,34	6,26	3,19
7,1	4,98	3,57	4,26	3,29	3,24
4,45	4,45	4,45		2,46	
4,72	3,33	2,38			
3,53	2,49				
2,83					

Avec l'élévation de température, on assiste systématiquement à une fermeture progressive des feuillets ; leur épaisseur passe de 12,5 Å environ à 10,5 Å à 550 °C. Nous parlerons dans la prochaine partie de ce chapitre de la variabilité qui peut être observée avec la profondeur et de la signification de cette phase qui représente systématiquement entre 40 et 50 % des minéraux argileux.

Pour *l'échantillon 5*, on observe, en plus, la formation progressive d'un pic bien défini qui passe de 13,19 Å à 350 °C à 12,59 Å à 450 °C puis à 12,33 Å à 550 °C. Il est probable que dans ce dernier cas, la présence d'un cation hydroxylé interfoliaire tel que l'aluminium, le fer voire le magnésium, ne permette pas la fermeture complète des feuillets au cours du chauffage. Typiquement, c'est une vermiculite hydroxy-alumineuse.

- Pour tous les échantillons, on remarque entre le pic de la kaolinite à 7,13 Å et celui de l'illite à 9,98 Å une autre phase minérale mal définie. Il n'est pas possible de donner précisément la position du pic tant celui-ci est large et variable (approximativement entre 7,5 et 9 Å). On note que la présence de cette phase augmente avec la profondeur pour représenter jusqu'à 10 % avant chauffage. Ensuite, elle commence à diminuer d'intensité à 450 °C avant de disparaître complètement à 550 °C de la même façon que la kaolinite. Il est donc possible que ce soit un interstratifié du type kaolinite – illite, par exemple. Toutefois, il est nécessaire de préciser que c'est dans cette gamme de valeur que l'on trouve la première raie des rouilles vertes de type I ainsi que des pyroaurites (Allmann, 1968 ; Brindley et Bisch, 1976 ; Refait et al., 2001).

8.3 Discussion et interprétation des résultats

En premier lieu, la composition granulométrique (figure 2.2 page 23) nous renseigne sur l'importance et sur l'évolution de l'arène granitique. Les analyses par diffraction de rayons X mettent en évidence le fait que le quartz et les feldspaths sont bien plus abondants dans les horizons les plus superficiels (horizons limoneux) que dans l'arène granitique. Ceci est cohérent avec les processus d'altération de la roche mère puisque c'est la fraction inférieure à deux microns qui a été étudiée.

La lépidocrocite, reconnue facilement sur le terrain au sein de l'arène réoxydée

grâce à sa coloration orangé, n'a été déterminée par les rayons X que dans l'échantillon 5. Elle caractérise l'arène réoxydée dans laquelle la circulation d'une nappe impose ces conditions oxydantes. La cristallinité est très mauvaise puisque le pic est large et peu intense alors que la couleur observée sur les échantillons est très franche et sans équivoque.

La kaolinite a souvent été reconnue dans les arènes granitiques du Massif Armoricain avec d'autres argiles de néoformation (Estéoule–Choux, 1967 ; Tardy, 1969 ; Curmi, 1979). Cela permet de dire que l'arène granitique a subi un lessivage intense lié à une altération déjà ancienne. La teneur en argile qui est d'environ 100 g.kg^{-1} confirme un degré d'évolution avancé.

Les argiles micacées *s.l.* dont les feuillets sont équidistants approximativement de 10 \AA doivent être issues directement de la roche mère notamment par simple microdivision. Elles sont, avec les feldspaths, à l'origine de l'ensemble des autres minéraux argileux 2/1 (interstratifiés, vermiculites et intergrades).

En effet, au cours de l'altération hydrolytique, les micas perdent progressivement leur potassium en position interfoliaire. Les feuillets s'ouvrent, s'hydratent et laissent d'autres cations secondaires échangeables s'insérer. Cette vermiculitisation des illites peut ensuite s'accompagner d'une agradation ; les minéraux vont évoluer et acquérir des comportements de montmorillonites. Toutefois, dans notre milieu acide et confiné, il semble plus probable qu'une aluminisation ait plutôt lieu et donne naissance à des vermiculites hydroxy–alumineuses, prélude au processus de chloritisation. Nous verrons que l'aluminium n'est pas le seul élément à considérer et qu'une autre alternative existe.

Le comportement des minéraux 2/1 *s.l.* de l'échantillon 5 est particulier : déplacement du pic à $12,33 \text{ \AA}$ après chauffage à $550 \text{ }^\circ\text{C}$ alors que pour les autres échantillons, le pic s'élargissait tout en se déplaçant jusqu'à des valeurs d'environ 11 \AA . Il semble que la fermeture des feuillets de ces édifices intergrades soit donc complètement bloquée par un cation hydroxylé en position interfoliaire. La nature de ce cation n'est, ici, pas reconnaissable ; l'aluminium joue souvent ce rôle pour former les vermiculites hydroxy–alumineuses, minéral ubiquiste dans les sols acides tempérés. En Bretagne particulièrement, plusieurs études ont montré l'importance de l'aluminium et des vermiculites hydroxy–alumineuses dans les sols et les eaux (Toutain, 1966 ; Curmi, 1979 ; Bourrié, 1981 ; Arousseau et al., 1983, 1987).

Toutefois, le fer voire le magnésium peuvent aussi jouer ce rôle. Le sol est suffisamment acide pour que l'aluminium soit présent et mobile dans la solution ; le phénomène d'aluminisation peut se développer. Mais les concentrations en fer Fe^{2+} dans la solution du sol sont très fortes (*cf.* chapitre 14 page 113). Cela n'est possible que parce que le potentiel d'oxydo–réduction est bas. Ainsi, le fer pourrait également jouer ce rôle. Nous verrons par la suite comment intégrer ces minéraux dans un contexte pédogénétique plus général.

La pédogenèse sur roche cristallines, dans les régions tempérées, est depuis longtemps étudiée. L'altération hydrolytique partielle de la roche mère, dans notre cas

une granodiorite, donne naissance à un cortège de minéraux argileux assez caractéristique : les minéraux primaires résiduels, micro-divisés tels le quartz, les plagioclases, l'orthose, la biotite ; les minéraux secondaires, essentiellement concentrés dans la fraction argileuse, parmi lesquels on trouve principalement la kaolinite, l'illite, la vermiculite et la montmorillonite, les intergrades et interstratifiés.

L'étude par diffraction de rayons X associée aux caractéristiques fondamentales de notre profil de sol (granulométrie, CEC, etc.) permet de mieux comprendre la double origine génétique. En effet, dans le limon rédoxique entre 15 et 40 cm, le spectre de rayons X diffère des autres prélèvements plus en profondeur par la présence d'une vraie vermiculite². Cela correspond à la première discontinuité dans le profil granulométrique visible pour les sables et les limons grossiers (figure 2.2 page 23). Cette couverture est sûrement à rapprocher des placages limoneux loessiques weichsélien³ répartis sur une cinquantaine de kilomètres à l'ouest et au sud-ouest de la baie du mont Saint-Michel (Lautridou, 1985).

Sous cette couverture allochtone, on observe le limon grossier d'altération de la roche mère granodioritique. La fraction argileuse est maximale vers 70 cm, approximativement lorsque l'arène sablo-limoneuse apparaît. Cette limite vers 70 cm est reconnue sur le terrain comme la transition entre l'arène et son limon d'altération. Dans ce dernier, les principaux minéraux déterminés par diffraction de rayons X correspondent aux minéraux secondaires courants : la kaolinite, l'illite, les intergrades qui proviennent de l'ouverture des feuillets d'illites, la vermiculite en faible quantité et les interstratifiés. Les échantillons 3, 4 et 5, mais ceci est plus particulièrement visible sur ce dernier, montrent une évolution progressive des caractéristiques des vermiculites avec la profondeur.

Celles-ci, en effet, acquièrent un comportement de vermiculites hydroxy-alumineuses de plus en plus marqué. Parallèlement, selon la période de l'année et les conditions hydro-géochimiques, un horizon réoxydé se développe à la base du profil. Cet horizon est riche en lépidocrocite (pics vers 6,26 Å, spectre 5 : figure 8.1 page 59).

Il est possible de faire une corrélation entre la présence de lépidocrocite et l'évolution des vermiculites hydroxy-alumineuses.

En effet, dans l'horizon qui correspond à l'échantillon 5, le fer est, en partie, sous une forme oxydée comme le prouve la présence de lépidocrocite. Dans les horizons correspondants aux autres échantillons, *i.e.* les horizons moins profonds et réductiques, l'absence de lépidocrocite et les couleurs caractéristiques nous prouvent que le fer est à l'état réduit. Or, c'est lorsque le fer est oxydé, donc immobilisé, que les feuillets de vermiculites ne se referment pas au chauffage. Et inversement, lorsque le fer est sous forme réduite, donc mobile en solution, les feuillets des vermiculites se referment dès 350 °C.

Les pré-traitements effectués sur les argiles au cours de leur séparation, de leur préparation et de leurs saturations par le potassium, le magnésium ou l'éthylène glycol

2. *i.e.* dont le comportement au chauffage et vis à vis de la saturation est réellement différent des vermiculites hydroxy-alumineuses, des intergrades et des interstratifiés.

3. Dernière glaciation terminée depuis environ 10 300 ans.

ne permettent pas forcément de conserver leur garniture interfoliaire initiale. Ainsi, si du fer Fe^{2+} se trouve en position interfoliaire dans les argiles, il sera déplacé ou oxydé au cours des traitements réalisés. C'est le cas pour les échantillons provenant des horizons réductiques. Par contre, si du fer Fe^{3+} est présent entre les feuillets des argiles dans les conditions oxydantes de l'échantillon 5, alors celui-ci restera oxydé et immobile.

Si l'ion présent en position interfoliaire dans les vermiculites est du fer plutôt que de l'aluminium, alors nous sommes donc plutôt face à des vermiculites hydroxy-ferreuse et/ou hydroxy-ferrique et non hydroxy-alumineuse. Toutefois, il n'est pas non plus exclu que différents cations interfoliaires puissent coexister si les conditions géochimiques le permettent.

Mais d'une manière plus générale, les changements du degré d'oxydation du fer dans les minéraux⁴ engendrent des modifications certaines dans le comportement physique et géochimique du sol. Les premières conséquences sont d'ordre minéralogique et bien que très significatives elles restent pourtant très largement ignorées. Elles concernent les variations de la capacité d'échange cationique, cela sera discuté dans le chapitre 10, mais aussi les transformations très rapides, journalières voire saisonnières, des minéraux ferrifères les plus labiles tels les rouilles vertes ou la lépidocrocite.

Toutes ces transformations minéralogiques influencent aussi bien la structure du sol que les propriétés physiques au sens large. Dans le chapitre 14, nous analyserons plus en détail les répercussions sur la géochimie de la solution du sol.

4. Aussi bien pour les argiles que les oxydes de fer comme nous le verrons par la suite page 78.

CHAPITRE 9

La spectroscopie Mössbauer *in situ* à Fougères

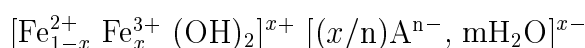
LES SPECTRES MÖSSBAUER obtenus sur le terrain à l'aide du spectromètre miniaturisé vont être étudiés dans ce chapitre. Après un rapport succinct de données générales sur les minéraux de synthèse et d'origine naturelle de la famille des rouilles vertes, nous discuterons, avec nos résultats, quels sont les apports principaux de cette technique à l'étude des variations spatiales et temporelles de la composition de ces minéraux ferrifères observées au sein du sol.

Après avoir identifié et caractérisé nos phases ferrifères, nous montrerons, qu'en un point donné, leur minéralogie évolue au cours de la période d'étude. Dans un second temps, nous examinerons plus particulièrement les variations de la minéralogie en fonction de la profondeur.

9.1 Résultats généraux

9.1.1 Rappel sur les rouilles vertes

Les rouilles vertes sont des hydroxydes lamellaires mixtes de fer Fe^{2+} et de fer Fe^{3+} appartenant au groupe structural des pyroaurites (Allmann, 1968 ; Brindley et Bisch, 1976 ; Hansen et Koch, 1995 ; Vucelic et al., 1997 ; Génin et al., 2001). Parfois, elles sont improprement également appelées argiles anioniques (Koch, 1998). Leur formule structurale serait idéalement :



où $x = \text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{tot}}$.

et A^{n-} est un anion en position interfoliaire.

Schématiquement, les rouilles vertes sont des feuillet hydroxydes du type de la brucite $\text{Mg}(\text{OH})_2$ mais composés de fer Fe^{2+} et de fer Fe^{3+} à la place du magnésium. Entre ces feuillet chargés positivement du fait de charges supplémentaires induites par la présence de fer Fe^{3+} , des anions sont intercalés pour compenser ces mêmes charges. Pour une description plus complète, on pourra se reporter notamment aux travaux de Cuttler et al. (1990), Drissi et al. (1995), Génin et al. (1998b) et Refait

et al. (1999).

Au sein des rouilles vertes de synthèse, on peut différencier, notamment par diffraction de rayons X, les rouilles vertes de type I et les rouilles vertes de type II (Bernal et al., 1959 ; Génin et al., 1998b). Les premières incorporent des anions planaires tels Cl^- (Refait et al., 1998), CO_3^{2-} (Taylor, 1980 ; Hansen, 1989 ; Drissi et al., 1994) ou encore $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ par exemple. Les secondes incorporent des anions tri-dimensionnels tels SO_4^{2-} (Cuttler et al., 1990 ; Génin et al., 1991 ; Refait et al., 1999) ou encore SeO_4^{2-} (Refait et al., 2000).

Aujourd'hui, seules les rouilles vertes de synthèse sont bien connues et déterminées en laboratoire.

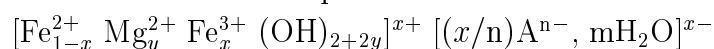
Koch et Mørup (1991) ont identifié, dans une vase de couleur ocre formée par l'oxydation du fer Fe^{2+} de boues résiduaire, une rouille verte qu'ils supposent être carbonatée. Celle-ci serait associée à de la goëthite dans un milieu où le pH est de 8,35.

Mais l'existence de rouilles vertes naturelles dans les sols a été démontrée, pour la première fois, à l'aide des spectrométries Mössbauer mais aussi Raman, au cours des études réalisées à Fougères sur le sol hydromorphe sous forêt étudié ici (Trolard et al., 1996, 1997). L'occurrence de ce minéral naturel dans les sols est désormais prouvée sur différents types de matériaux parentaux (par exemple sur schiste et sur granite en Bretagne) ainsi que dans des conditions environnementales variées.

Toutefois, les études les plus récentes par EXAFS (Extended X ray Absorption Fine Structure) sur ces rouilles vertes naturelles provenant du site de Fougères montrent que du magnésium Mg^{2+} peut également être présent dans la structure par substitution avec du fer Fe^{2+} (Refait et al., 2001).

Cela n'est pas surprenant puisque les rayons ioniques de fer Fe^{2+} et du magnésium Mg^{2+} sont très proches en coordination octaédrique : 0,072 nm pour le magnésium Mg^{2+} et 0,078 nm pour le fer Fe^{2+} en configuration haut-spin (Shannon, 1976). Dans de nombreux minéraux tels les olivines, les micas, les amphiboles, les pyroxènes, etc. il existe des solutions solides continues entre un pôle magnésien et un pôle ferreux. De plus, le magnésium est un élément très courant dans les sols et particulièrement dans ceux qui résultent d'une altération d'un substrat cristallin. En solution dans les eaux du sol, il se présente sous la forme Mg^{2+} en quantité importante.

Ainsi, on obtiendrait la formule chimique suivante :



Les minéraux de la famille des rouilles vertes sont très instables à l'air et se transforment en quelques heures notamment en lépidocrocite (Schwertmann et Fechter, 1994 ; Trolard et al., 1996), en ferrihydrite voire en goëthite. Cependant, les études au laboratoire, en conditions contrôlées et parfaitement déterminées, révèlent que durant l'oxydation des rouilles vertes, la présence de certaines espèces chimiques sont susceptibles de favoriser ou d'inhiber la précipitation de certains oxydes de fer (Benali et al., 2001). Non seulement il faut donc les étudier très rapidement mais, en

plus, la plupart des traitements que l'on réalise couramment sur les échantillons de sols sont inadaptés parce que destructeurs vis à vis de ces minéraux. Compte tenu également de leur faible concentration, la majorité des techniques courantes ne sont pas assez spécifiques.

Par diffraction de rayons X, la raie principale des rouilles vertes synthétiques se situe aux alentours de 7 voire 7,5 Å, c'est à dire très près du pic de la kaolinite (*cf.* chapitre 8 page 57). Il est ainsi impossible en présence de cette dernière d'identifier sans équivoque une rouille verte.

La spectrométrie Mössbauer, grâce à sa très grande précision due à sa spécificité, est donc une technique idéale pour étudier ces phases labiles.

9.1.2 Les espèces ferrifères identifiées *in situ*

Les aspects théoriques et techniques de la spectroscopie Mössbauer étant développées par ailleurs (chapitre 4 page 37), nous pouvons discuter de la reconnaissance des espèces ferrifères dans nos échantillons naturels.

Les spectres obtenus *in situ* à Fougères pendant les deux campagnes d'études sont analogues dans leur ensemble en ce sens qu'il est toujours possible de mettre en évidence trois doublets dont les paramètres hyperfins sont assez semblables. Les figures 9.1 page 68 et 9.2 page 68 peuvent nous servir d'exemple.

Les doublets D1 et D2 correspondent au fer à l'état réduit, Fe^{2+} , tandis que le doublet D3 représente le fer sous sa forme oxydée Fe^{3+} . Cette différence majeure entre ces trois doublets est aisément déterminable puisqu'elle est fondée sur les valeurs des déplacements isomériques¹.

Les paramètres d'interactions hyperfines δ et ΔE_Q sont, toutefois, légèrement variables selon les échantillons. Cela s'explique notamment par le fait que lorsque les spectres sont de très bonne qualité comme pour les profondeurs 106, 103, 100 et 98 cm, les paramètres hyperfins δ et ΔE_Q des doublets D1, D2 et D3 sont très bien définis. Pour les autres profondeurs, le bruit de fond spectral peut être plus important pour différentes raisons et la précision sera moins bonne.

Quelle que soit la profondeur d'investigation, nous avons toujours laissé le spectromètre durant 3 ou 4 jours en face des points observés dans le sol. Aussi, lorsque les teneurs absolues en fer sont moins importantes, le spectre est de moins bonne qualité.

La puissance de la source radioactive décroît au court du temps *i.e.* la quantité de rayonnement γ émis. Pour un même échantillon, il faudra un temps de comptage plus important à la fin de notre campagne d'étude pour obtenir un spectre de qualité identique.

Mais outre ces aspects techniques, nous verrons que dans les horizons rédoxiques les plus superficiels où les spectres sont moins précis, nous sommes au niveau du battement de la nappe. Par contre, les horizons profonds plus réductiques, puisque toujours engorgés, montrent des spectres bien meilleurs.

1. Voir le chapitre 4.1.2 page 39.

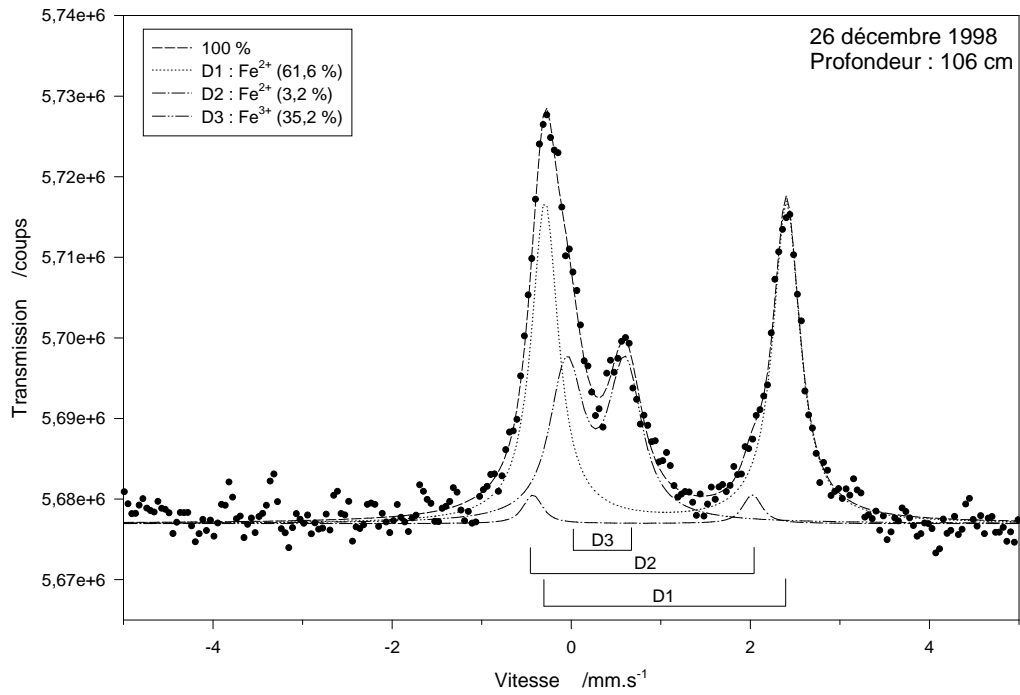


FIG. 9.1 – Spectre Mössbauer acquis le 26 décembre 1998 sur le terrain à 106 cm de profondeur.

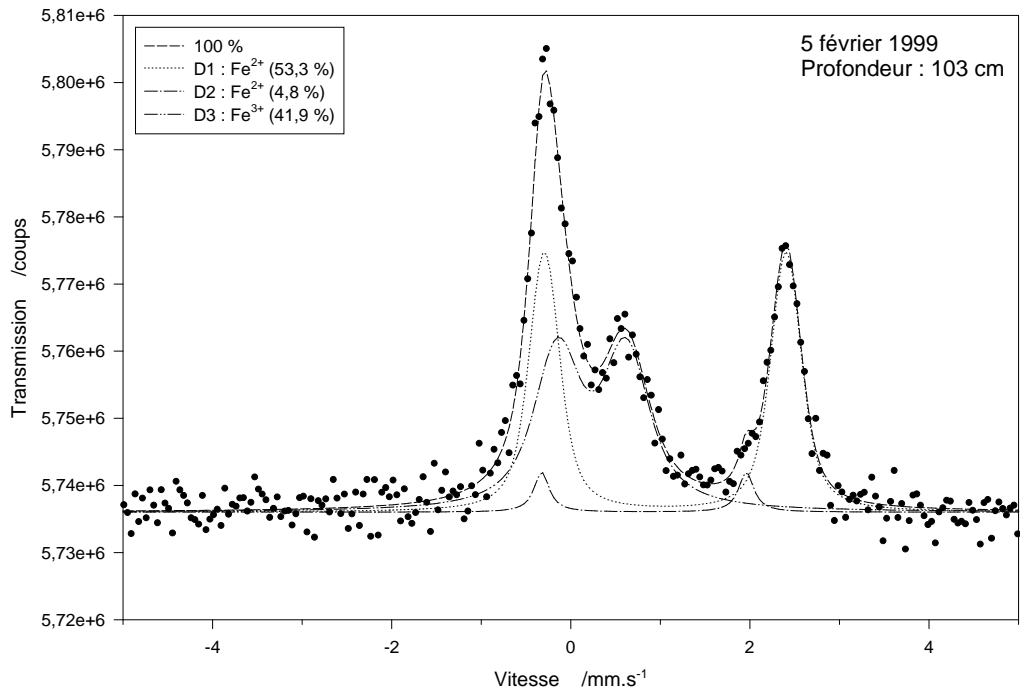


FIG. 9.2 – Spectre Mössbauer acquis le 2 février 1999 sur le terrain à 103 cm de profondeur.

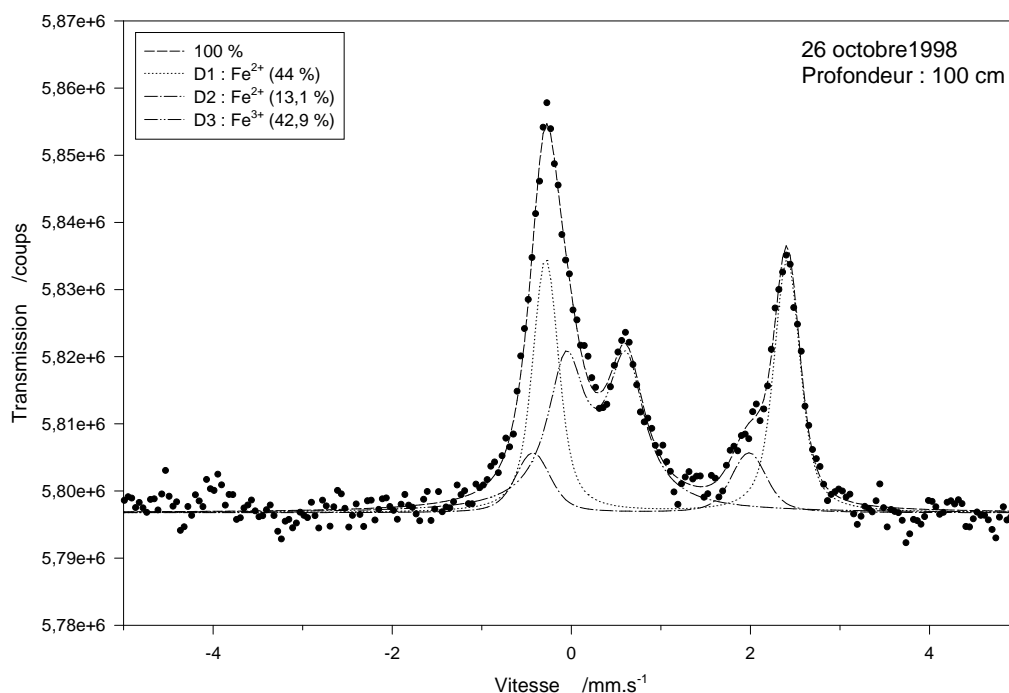


FIG. 9.3 – Spectre Mössbauer acquis le 26 octobre 1998 sur le terrain à 100 cm de profondeur.

Parmi les facteurs importants qui conditionnent la qualité et la précision des spectres Mössbauer, nous retiendrons la cristallinité ainsi que la taille des particules mais aussi la présence d'obstacle solide voire d'eau au sein des pores. On se reportera également au chapitre 4.3.1 page 43 qui traite de la qualité des spectres acquis *in situ* d'une façon générale et résume les facteurs qui en sont responsable.

Quelle qu'en soit la cause, la qualité variable des spectres suffit à expliquer les légères différences des paramètres d'interactions hyperfines des échantillons de Fougères. Mais nous verrons par la suite que c'est surtout l'importance relative des différents doublets qui est susceptible de varier significativement.

La spectrométrie Mössbauer, à elle seule, ne permet pas toujours de caractériser parfaitement tous les minéraux ferrifères puisque l'information obtenue est très locale et ne concerne que l'environnement proche des atomes de fer.

Dans des échantillons peu complexes et riches en fer, on identifie facilement celui-ci dans son environnement tétraédrique ou octaédrique, par exemple. Dans les minéraux argileux, cette donnée complète les informations provenant d'autres techniques plus courantes et moins spécifiques (diffraction de rayons X, microscopie électronique, analyses thermiques, etc.).

Dans des échantillons plus complexes ou moins riches en fer, la spectrométrie Mössbauer est la source principale d'information parce que les phases ferrifères mineures ne sont pas décelables par la diffraction de rayons X, par exemple. La principale difficulté consiste donc à lever les ambiguïtés quant à la nature de ces phases.

Dans notre cas, deux approches complémentaires sont effectuées pour définir parfaitement quels sont les minéraux ferrifères que nous identifions *in situ*.

- La première approche consiste à comparer les paramètres d'interactions hyperfines des spectres des minéraux ferrifères des échantillons de Fougères avec ceux des minéraux de synthèse déterminés au laboratoire à 15 et 77 K.
- La seconde approche consiste à montrer que les paramètres d'interactions hyperfines des spectres acquis *in situ* sont caractéristiques des minéraux de la famille des rouilles vertes.

En fait, la première approche a déjà été utilisée pour identifier les formes ferrifères des échantillons de Fougères. La formation et l'identification des rouilles vertes de synthèse, par spectrométrie Mössbauer mais également par d'autres analyses, est bien connue et a déjà fait l'objet de nombreuses études. À des températures de 15 et 78 K, les échantillons de Fougères montrent des paramètres d'interactions hyperfines identiques à ceux des rouilles vertes de synthèse et aucune autre phase n'est identifiée (Trolard et al., 1996, 1997 ; Abdelmoula et al., 1998 ; Génin et al., 1998a, 2001).

La seconde approche nous permet de dire qu'il n'existe pas de minéraux ferrifères, argileux ou non, dont les paramètres d'interactions hyperfines soient identiques à ceux des rouilles vertes. La figure 9.4 représente des populations d'échantillons de minéraux argileux dont les coordonnées sont définies par leur paramètres d'interactions hyperfines à la température ambiante. Les données pour les gammes de valeurs qui correspondent aux doublets du fer Fe^{2+} sont présentés dans la figure du haut et celle pour les doublets du fer Fe^{3+} sont dans la figure en bas. Nous n'avons pas utilisé le second doublet du fer Fe^{2+} parce celui-ci ne représente qu'un très faible pourcentage des spectres, parce que la précision sur ses paramètres est moins bonne et qu'il est moins discriminants.

Le champs dans lequel se trouvent les valeurs des paramètres d'interactions hyperfines des échantillons de Fougères ne se superpose pas avec les autres valeurs issues de diverses références. La plupart des principaux minéraux ferrifères sont représentés ici (les minéraux concernés sont entre parenthèses) : Badaut et al. (1985) (smectite ferreuse), Johnston et Cardile (1987) (montmorillonite, illite et glauconite), Lear et al. (1988) (nontronite), Kuzmann et al. (1990) (phlogopite), Olowe et al. (1990) (goëthite), Saragovi et al. (1990) (biotite), Luca (1991) (nontronite et vermiculite), Badaut et al. (1992) (ferropyrophyllite et argile 2:1 ferrique), Mulaba-Bafubiandi et al. (1992) (montmorillonite), Pal et al. (1992) (chlorite), Gregori et Mercader (1994) (chlorite), Macedo et al. (1994) (biotite), Murad et Wagner (1994) (illite), Sheta (1994) (montmorillonite), Redhammer (1998) (mica trioctaédrique), Shabani et al. (1998) (muscovite) et Murad (1998) (illite).

Les oxydes de fer étant, par ailleurs, reconnaissable par la spectrométrie Mössbauer, parfois uniquement à basse température. De plus, nous verrons dans un prochain chapitre que la quasi-totalité du fer est extractible par le réactif citrate-bicarbonate-dithionite ; c'est à dire qu'il n'est pas inclus dans les argiles. Nous pouvons donc affirmer que les minéraux ferrifères identifiés sur les échantillons de Fougères appartiennent bien à la famille des rouilles vertes.

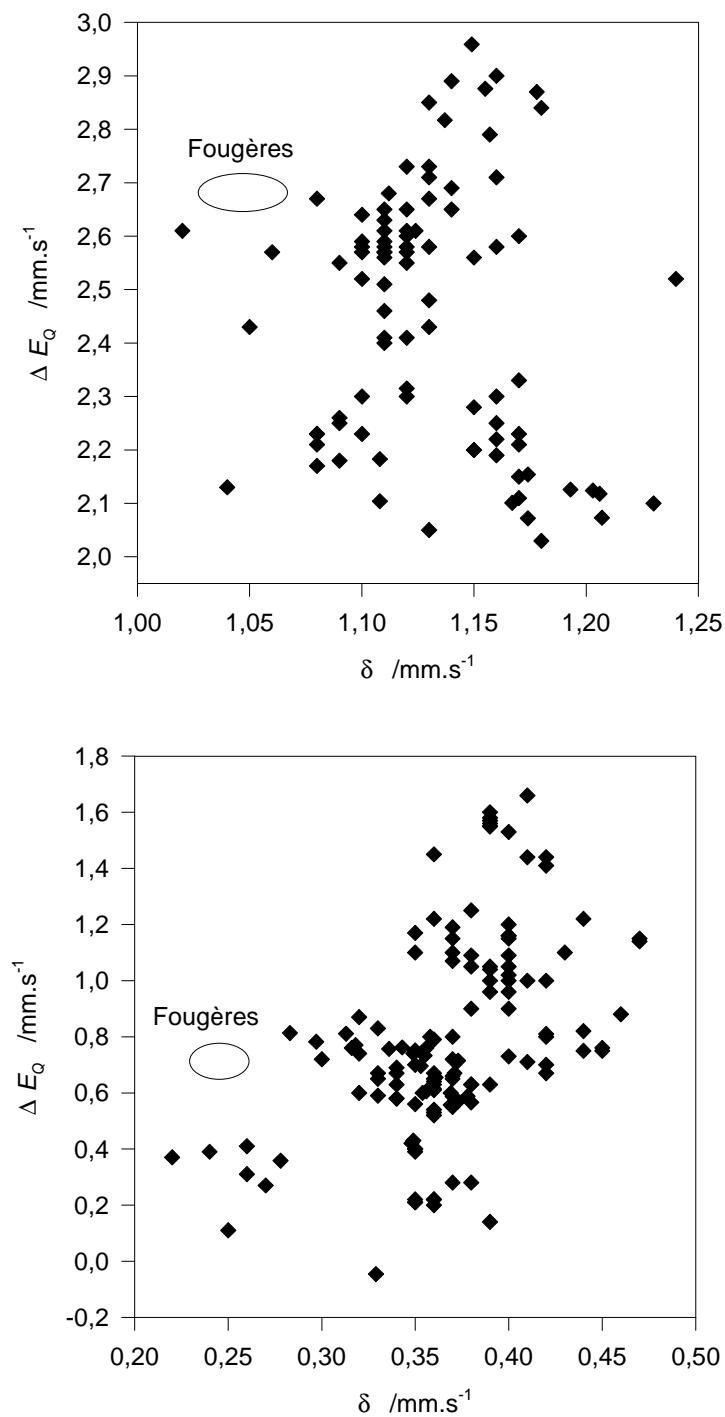


FIG. 9.4 – Représentation des coordonnées de minéraux argileux ferrifères dans un diagramme déplacement isomérique δ en fonction de l'effet quadripolaire ΔE_Q . Le champ des valeurs des échantillons de Fougères est entouré par une ellipse.

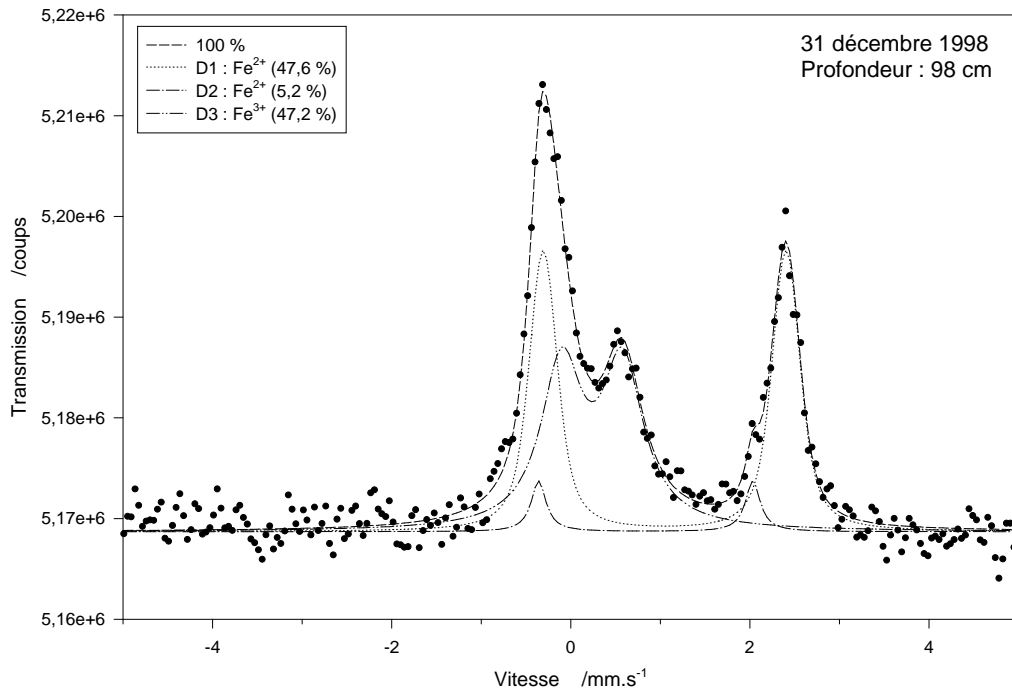


FIG. 9.5 – Spectre Mössbauer acquis le 31 décembre 1998 sur le terrain à 98 cm de profondeur.

9.2 La variabilité des rouilles vertes naturelles

La variabilité observée par spectrométrie Mössbauer *in situ* sur ces minéraux concernent, principalement, les pourcentages relatifs de chacun des doublets *i.e.* la proportion de fer Fe^{2+} et de fer Fe^{3+} dans les minéraux ferrifères identifiés.

Les valeurs moyennes des paramètres d'interactions hyperfines pour chaque point précis du sol analysé montrent que, pour les trois doublets, δ et ΔE_Q sont très peu variables (tableau 9.1).

Les rouilles vertes sont observables sur le profil depuis 48 cm de profondeur jusqu'à 106 cm. Les figures 9.3 page 69, 9.5 page 72, 9.6 page 73, 9.7 page 74, 9.8 page 74 et 9.9 page 75 présentent un spectre Mössbauer caractéristique pour chaque profondeur.

On notera qu'entre la surface et 48 cm, aucun spectre Mössbauer n'a permis de dévoiler la présence d'une phase ferrifère. De la même façon, de nombreuses mesures ont été réalisées à 58, 63 et 68 cm de profondeur sans aucun résultat. Des explications seront avancées dans le prochain paragraphe.

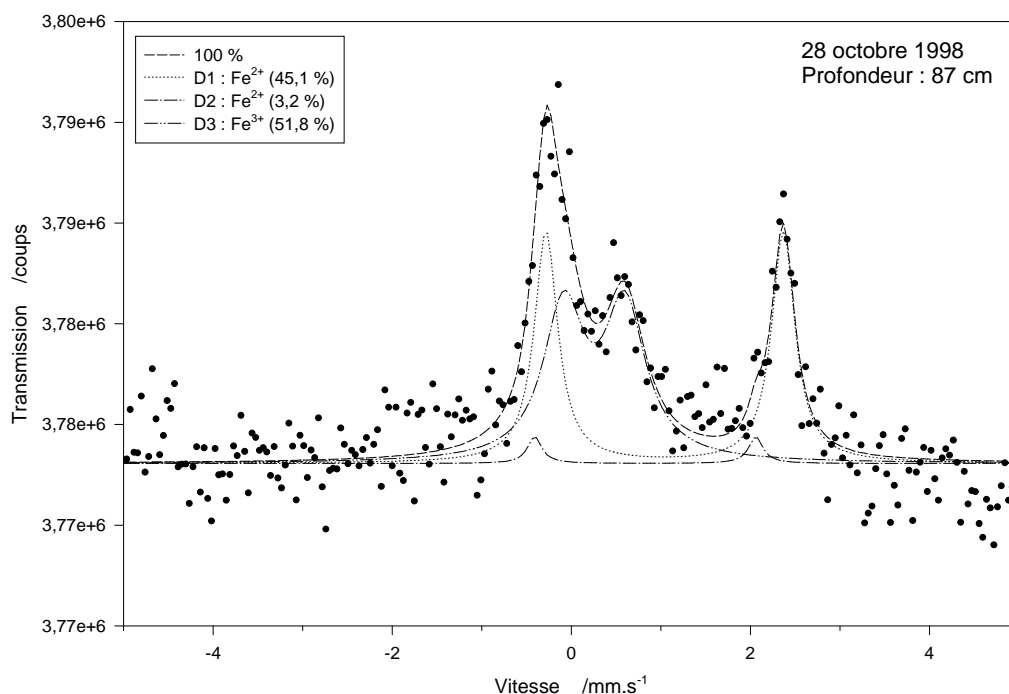


FIG. 9.6 – Spectre Mössbauer acquis le 28 octobre 1998 sur le terrain à 87 cm de profondeur.

TABL. 9.1 – Moyennes des paramètres d'interactions hyperfines pour chaque point précis de sol analysé à plusieurs reprises.

	D1			D2			D3		
	δ	ΔE_Q	%	δ	ΔE_Q	%	δ	ΔE_Q	%
48 cm	1,04	2,68	25,8	0,80	2,34	18	0,24	0,68	62,2
78 cm	1,08	2,67	35,3	0,75	2,47	4,7	0,28	0,75	60
83 cm	1,05	2,71	33,6	0,62	2,58	15,5	0,31	0,70	50,9
87 cm	1,03	2,65	31,3	0,82	2,36	18,4	0,26	0,65	50,3
98 cm	1,05	2,72	47,6	0,85	2,38	6	0,25	0,69	46,4
100 cm	1,05	2,71	46,1	0,82	2,42	10,4	0,26	0,70	43,5
103 cm	1,06	2,71	53,5	0,79	2,35	5,4	0,26	0,72	41,1
106 cm	1,06	2,70	58,2	0,80	2,47	5,7	0,26	0,65	36,1

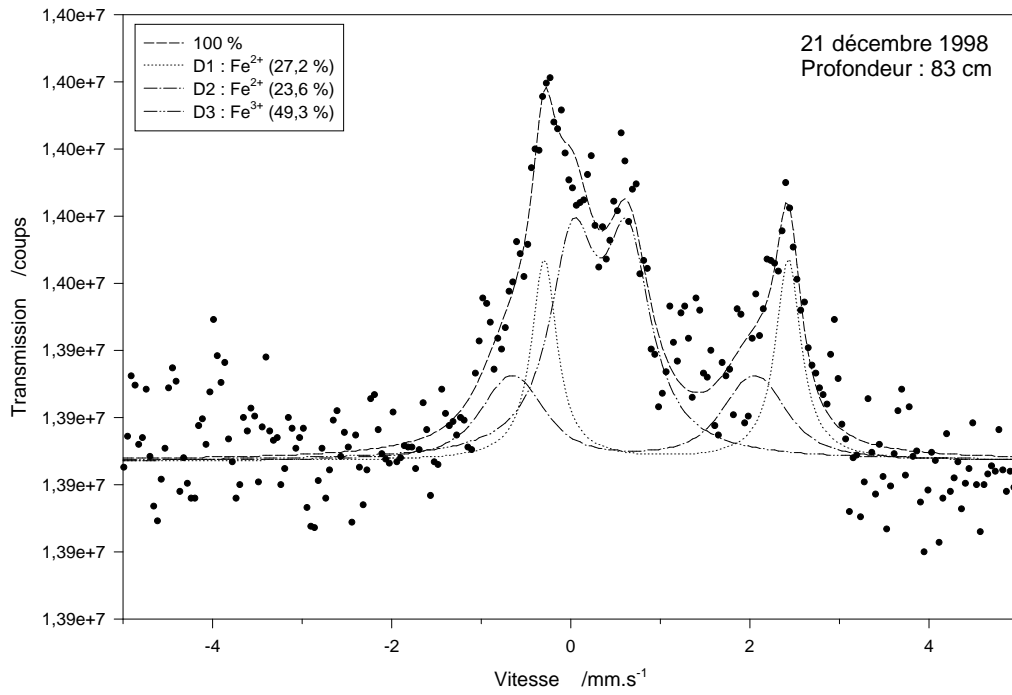


FIG. 9.7 – Spectre Mössbauer acquis le 21 décembre 1998 sur le terrain à 83 cm de profondeur.

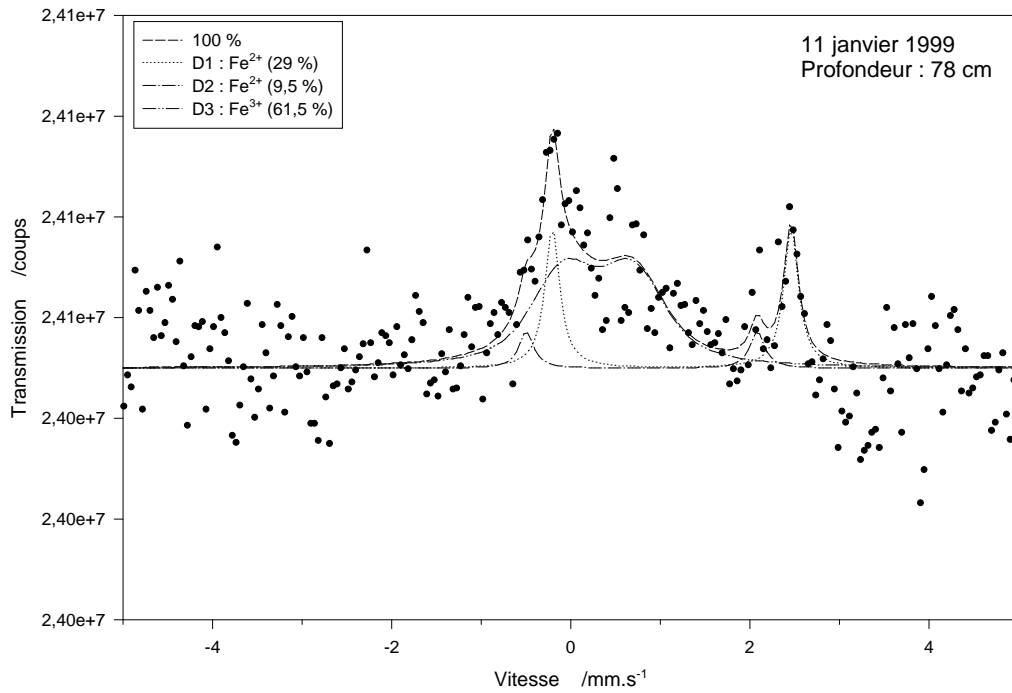


FIG. 9.8 – Spectre Mössbauer acquis le 11 janvier 1999 sur le terrain à 78 cm de profondeur.

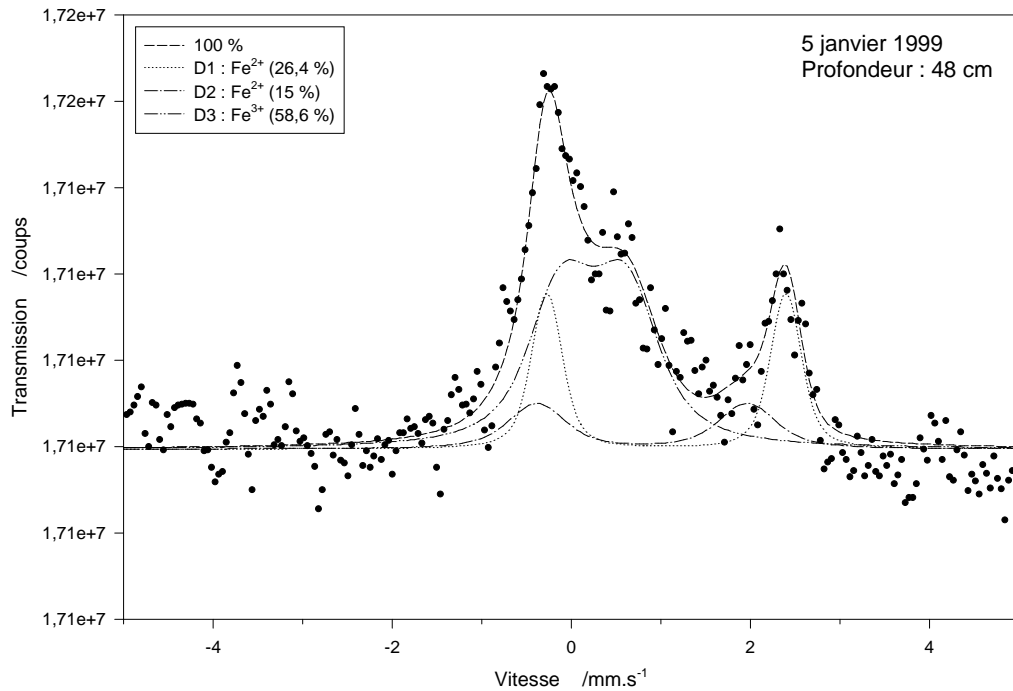


FIG. 9.9 – Spectre Mössbauer acquis le 5 janvier 1999 sur le terrain à 48 cm de profondeur.

9.3 Formation et transformations des rouilles vertes

9.3.1 Les variations avec la profondeur

Le graphique 9.10 page 76 présente les variations du rapport $x = \text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{tot}}$ dans les rouilles vertes pour les différents points du sol, aux profondeurs d'investigations données, au cours de la période d'étude qui s'échelonne du 19 octobre 1998 au 20 mars 1999. Les valeurs moyennes et les extrêmes sont toutes plus précisément reportées dans le tableau 9.2.

On voit très nettement que la profondeur du point du sol analysé est directement corrélée au rapport x . Les valeurs de x les plus faibles correspondent aux horizons les plus profonds et les plus réductiques. L'horizon réoxydé n'apparaît qu'à des profondeurs supérieures et ainsi il ne sera, ici, jamais observé par le spectromètre Mössbauer sur le terrain. Les horizons les plus proches de la surface montrent des rapports x toujours plus élevés.

Entre 0 et 78 cm, nous n'avons pu observer une phase ferrifère qu'à une seule profondeur : 48 cm. Pourquoi n'observons-nous rien entre 48 et 78 cm ?

L'explication est donnée par le constat suivant : la quantité de fer dans l'échantillon analysé n'est pas suffisante pour observer un spectre. Cela signifie que soit nous analysons, en réalité, une glosse ou une tache, voire de façon plus générale une zone déferriée, soit un autre minéral tel du quartz, éventuellement sous forme d'agrégats ou de gros grains, font écrans. La présence d'eau en quantité peut également gêner

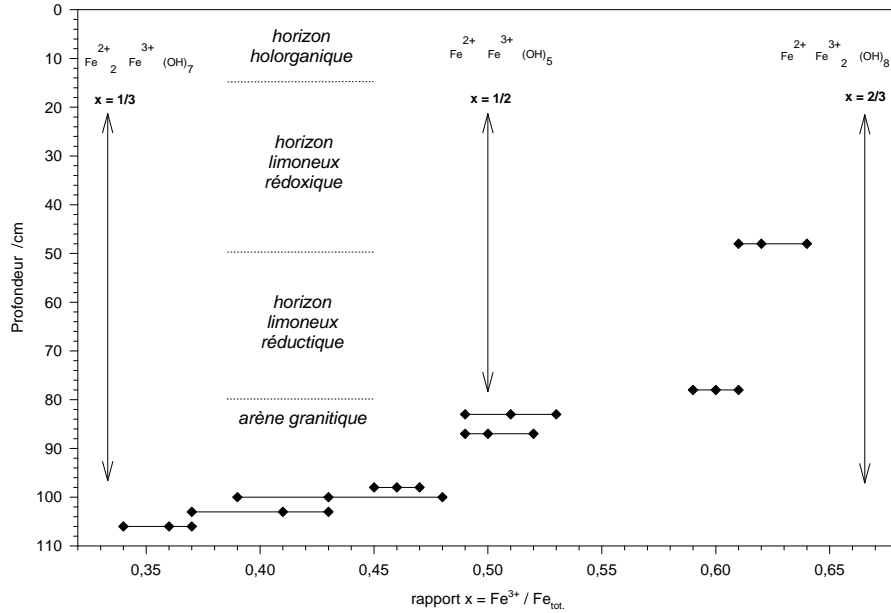


FIG. 9.10 – Pour chaque profondeur étudiée, les valeurs minimum, maximum et moyennes du rapport $x = \text{Fe}^{3+} / \text{Fe}_{\text{tot}}$ sont reliées entre elles par une ligne continue horizontale. Les flèches verticales correspondent aux valeurs de x et aux formules chimiques écrites au dessus. Enfin, les limites des horizons sont représentées en pointillé ainsi que leurs dénominations.

TABL. 9.2 – Valeurs moyennes et extrêmes du rapport $x = \text{Fe}^{3+} / \text{Fe}_{\text{tot}}$ pour les différents points du sol analysés au cours du temps.

Profondeur	$x_{\text{min.}}$	$x_{\text{max.}}$	$x_{\text{moy.}}$
48 cm	0,61	0,64	0,62
78 cm	0,59	0,61	0,60
83 cm	0,49	0,53	0,51
87 cm	0,49	0,52	0,50
98 cm	0,45	0,47	0,46
100 cm	0,39	0,48	0,43
103 cm	0,37	0,43	0,41
106 cm	0,34	0,37	0,36

les mesures.

Les spectres Mössbauer obtenus à 48 cm de profondeur apparaissent un peu comme une exception dans le profil des données obtenues selon la profondeur (figure 9.10) dans la mesure où une grande lacune existe entre 48 et 78 cm de profondeur alors que de nombreux spectres y ont été réalisés sans succès. À 48 cm, il est donc nécessaire que la concentration en fer puisse être localement plus forte mais aussi que d'autres caractéristiques telles le pH, le potentiel d'oxydo-réduction ou la présence de micro-organismes soient ponctuellement plus favorables. De plus, cette profondeur est particulière puisqu'elle correspond approximativement à la limite de la rhizosphère mais également au commencement de la transition entre l'arène granitique et son limon d'altération.

L'ensemble de ces facteurs permet d'apporter des explications sur la présence d'un signal observable à cette profondeur par la spectrométrie Mössbauer.

9.3.2 La formation des rouilles vertes

Entre les horizons les plus réductiques où x est voisin de $1/3$ et les horizons plus rédoxiques, *i.e.* plus oxydés, où x vaut jusqu'à $2/3$, nous observons tout un continuum de valeurs en fonction de la profondeur. Ce rapport x , qui reflète en quelques sortes le caractère réduit ou oxydé des rouilles vertes, est parfaitement représentatif des conditions d'oxydo-réduction qui règnent au sein du sol telles qu'elles peuvent être observées par un échantillonnage à la tarière.

Ainsi, la composition chimique précise de ces minéraux ferrifères est susceptible de varier dans les sols en fonction des conditions locales d'oxydo-réduction.

En effet, les rouilles vertes se forment, précipitent à partir de l'oxydation du fer Fe^{2+} présent dans la solution du sol. Elles héritent donc de certaines caractéristiques propres au milieu de formation notamment en ce qui concerne les rapports de fer Fe^{2+} et de fer Fe^{3+} (et donc indirectement des conditions d'oxydo-réduction).

Ainsi, contrairement aux rouilles vertes de synthèse de type II dont la stoechiométrie est généralement bien fixée, les rouilles vertes naturelles possèdent un rapport $x = \text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{tot}}$, variable. Cela s'accorde bien, avec d'autres aspects, au modèle de solution solide régulière développé par Génin et al. (2001).

Ce modèle de solution solide des énergies libres de formations en fonction de la fraction molaire $x = \text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{tot}}$, s'appuie sur seulement quelques points expérimentaux. Notre travail permet d'étoffer ces données et ces résultats puisque toutes nos valeurs de x sont comprises approximativement entre $1/3$ et $2/3$. Les limites théoriques définies par le modèle en dehors desquelles les rouilles vertes ne serait plus la phase minéralogique ferrifère la plus stable sont 0 et $2/3$. Plus précisément :

- $x = 0$ correspond à l'hydroxyde ferreux $\text{Fe}(\text{OH})_2$
- $x = 1/3$ correspond à la forme $\text{Fe}_2^{2+} \text{Fe}^{3+} (\text{OH})_7$
- $x = 1/2$ correspond à la forme $\text{Fe}^{2+} \text{Fe}^{3+} (\text{OH})_5$
- $x = 2/3$ correspond à la forme $\text{Fe}^{2+} \text{Fe}_2^{3+} (\text{OH})_8$

- $x = 1$ serait la forme $\text{Fe}(\text{OH})_3$ qui n'a jamais été mise en évidence dans la nature.

✓ *Un exemple unique de formation* : Dans la figure 9.11 page 80, la flèche dans le diagramme pour 78 cm indique qu'aucune espèce ferrifère n'a pu être mise en évidence à ce moment là pour ce point du sol. Par contre, un mois plus tard, à ce même point, on pouvait identifier une rouille verte avec un rapport x de 0,59. L'apparition de cette phase minéralogique dans le sol permet d'affirmer que les rouilles vertes se forment très rapidement dans les sols. Le processus inverse de dissolution est évidemment tout aussi rapide et dépend également des conditions physico-chimiques du milieu. Ce sont ces transformations minéralogiques rapides au cours du temps qui feront l'objet du prochain paragraphe.

9.3.3 Les transformations des rouilles vertes

L'une des particularités des rouilles vertes réside dans le fait qu'il existe des transformations en phase solide et pas seulement des réactions chimiques en solution. Les minéraux appartenant à cette famille sont donc susceptible d'évoluer, de se transformer en fonction des conditions du milieu dans lequel ils se trouvent à un instant donné.

Ainsi, quelle que soit la composition chimique initiale acquise au cours de sa précipitation, le fer Fe^{2+} présent dans le minéral pourra par la suite s'oxyder en fer Fe^{3+} ou inversement le fer Fe^{3+} pourra se réduire en fer Fe^{2+} en fonction des conditions qui règnent dans le sol. Le modèle de solution solide de Génin et al. (2001) confirme les grandes lignes des autres principaux modèles de formations des oxydes de fer au sens large dans les sols ainsi que les résultats expérimentaux puisqu'il est, par exemple, possible, thermodynamiquement, que la lépidocrocite soit le résultat d'une oxydation prolongé des rouilles vertes.

De la même façon, lorsque l'on prélève un échantillon sans prendre soin de le protéger de l'oxydation de l'air, celui-ci s'oxyde et se transforme, par exemple, en lépidocrocite. C'est la raison pour laquelle il n'est plus possible d'observer par la suite ces phases labiles.

Ces transformations minéralogiques liées aux variations du degré d'oxydation du fer ne sont pas l'apanage exclusif des rouilles vertes. De nombreux travaux concernent le degré d'oxydation du fer dans les argiles (Stucki et al., 1984a,b ; Fanning et al., 1989 ; Pal et al., 1992 ; Badaut et al., 1992 ; Redhammer, 1998 ; Drits et Manceau, 2000) et plus particulièrement dans les nontronites (Komadel et al., 1990 ; Stucki et Tessier, 1991 ; Komadel et al., 1995 ; Heller-Kallai, 1997).

Ces études montrent que le fer peut changer d'état d'oxydo-réduction assez facilement dans les minéraux, mais également que ces réactions peuvent être réversibles. Ces transformations sont capables de modifier certaines propriétés physico-chimiques telles la répartition de la charge des feuillettes et donc aussi la CEC, mais aussi d'induire des changements dans la texture des échantillons.

Différents modèles peuvent expliquer ces transformations mais ne restent applicables

qu'aux minéraux argileux riches en fer et non aux oxydes de fer au sens large.

9.3.4 Variations au cours du temps

La figure 9.11 page 80, nous a permis de voir précédemment que le rapport $x = \text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{tot.}}$ était dépendant de la profondeur d'investigation. Toutefois, même si x est relativement constant à une profondeur donnée, on observe des variations non négligeables de ce rapport pour un même point du sol au cours du temps. Ainsi, sur une dizaine de mesures effectuées à 100 cm sur une période de 150 jours, le rapport x varie de 0,39 jusqu'à 0,48. Ces extrêmes sont parmi les plus importants observés puisque c'est en moins d'une semaine que le rapport x est passé de 0,39 à 0,48.

À 103 cm de profondeur, six spectres ont été acquis et montrent des valeurs de x qui varient de 0,37 à 0,43.

À 78 cm de profondeur, nous avons déjà parlé de l'absence de phases ferrifères le 2 novembre 1998 tandis que le 1^{er} décembre 1998, nous pouvions identifier une rouille verte avec un rapport x de 0,59 à ce même point du sol.

Ces trois exemples montrent la variabilité de la composition chimique des rouilles vertes naturelles étudiées *in situ* ainsi que la rapidité de leurs transformations c'est à dire leur caractère labile.

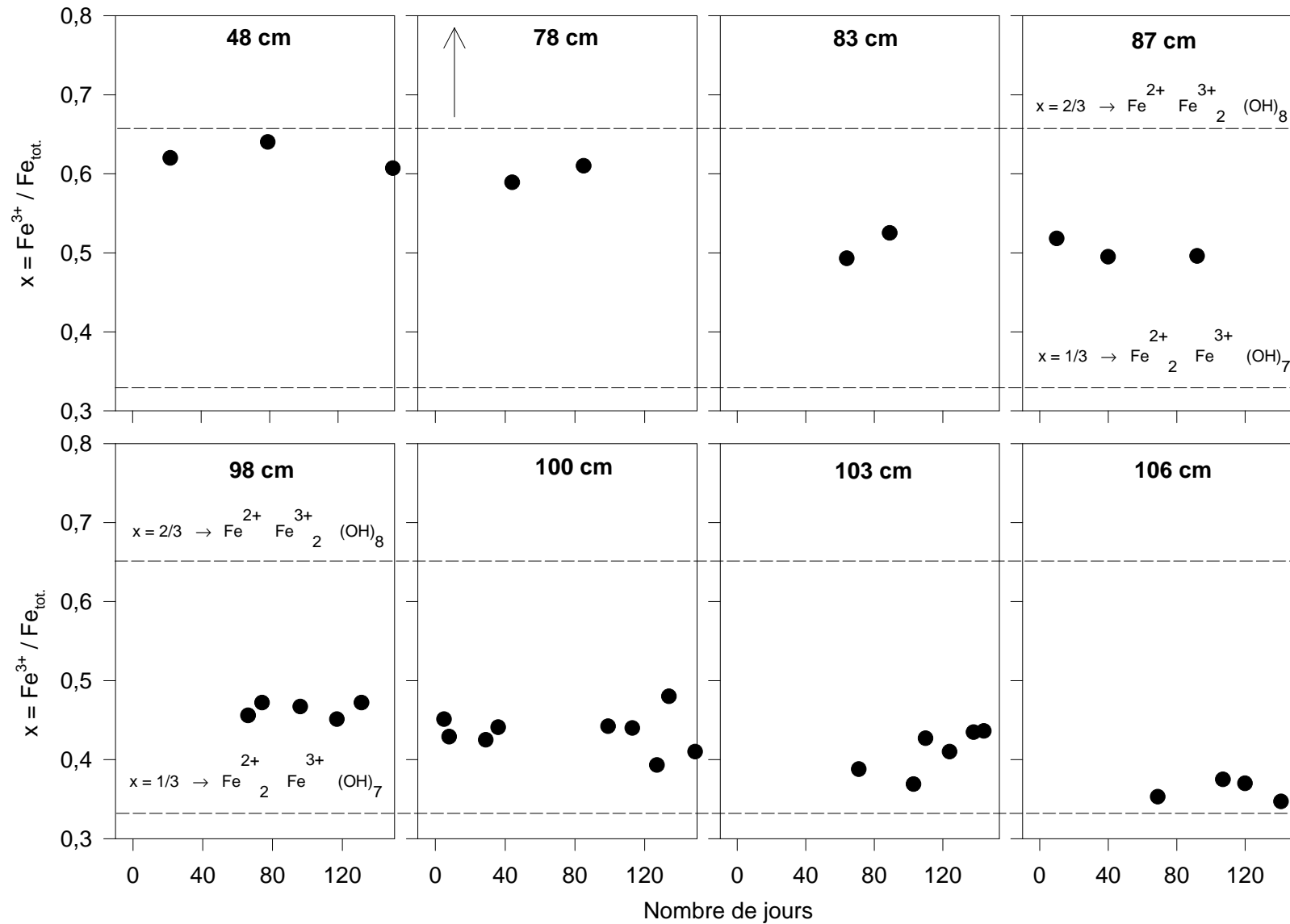


FIG. 9.11 – Variations du rapport $x = \text{Fe}^{3+} / \text{Fe}_{\text{tot}}$ au cours du temps et à différentes profondeurs. Les lignes pointillées correspondent aux valeurs $1/3$ et $2/3$ du rapport x ; les formules chimiques simplifiées correspondantes sont indiquées au-dessus. La flèche dans le diagramme à 78 cm indique l'absence de minéraux ferrifères à ce point à ce moment là.

CHAPITRE 10

La fraction argileuse et la capacité d'échange cationique

10.1 Étude de la fraction argileuse

10.1.1 La composition chimique totale

POUR L'ÉTUDE DE LA FRACTION ARGILEUSE, il est important de se rappeler le profil granulométrique du sol de Fougères (figure 2.2 page 23). La quantité d'argile augmente continuellement de la surface jusqu'à 70 cm de profondeur *i.e.* au niveau de la transition avec l'arène granitique. À partir de cette profondeur, elle décroît jusqu'à une valeur moyenne de 100 g.kg^{-1} .

La figure 10.1 présente les analyses des concentrations des éléments majeurs en fonction de la profondeur. On pourra les comparer à celles réalisées sur la fraction totale et présentées figure 2.3 page 25.

En effet, le profil des concentrations en silicium est différent dans la fraction argileuse ; il est assez constant avec la profondeur excepté dans les horizons de surface. De près de $12000 \text{ mmol.kg}^{-1}$ à 20 cm de profondeur, il chute à presque $6000 \text{ mmol.kg}^{-1}$ à 30 cm.

Au moins deux raisons peuvent expliquer cette brusque variation :

- soit nous sommes en présence de deux matériaux de nature très différente, ce qui serait à relier avec la présence de la couverture loessique allochtone ;
- soit nous observons, en réalité, le rôle de la rhizosphère sur l'altération des minéraux, l'influence des exsudats, du prélèvement des racines dans la solution du sol.

Il est peu probable que cette concentration de silicium uniquement en surface soit due à des dépôts atmosphériques ou soit d'origine anthropique. Il est important de noter que, entre 20 et 30 cm, le potassium et le magnésium montrent le même comportement que le silicium mais, par contre, que l'aluminium, notamment, augmente fortement.

À partir de 80 cm de profondeur, *i.e.* dans l'arène granitique, les concentrations en silicium diminuent progressivement.

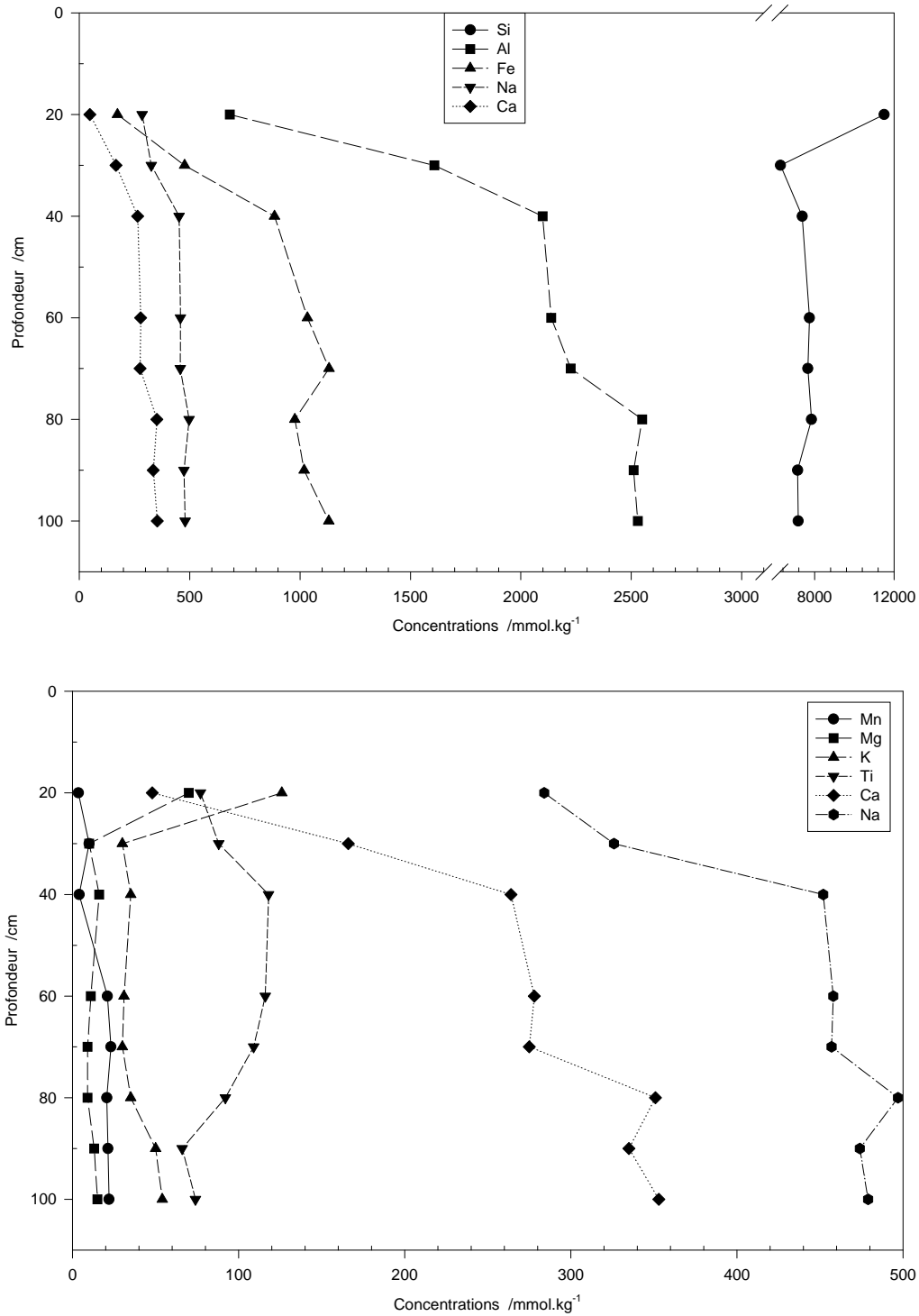


FIG. 10.1 – Composition chimique totale en éléments majeurs (en mmol.kg⁻¹) pour la fraction argileuse en fonction de la profondeur (en cm).

Les concentrations en aluminium, en calcium et en sodium montrent exactement le même comportement selon la profondeur : une augmentation d'abord rapide de 20 à 40 cm puis très modérée jusqu'à 70 cm ; pour ces éléments, une discontinuité positive à 80 cm ne freine pas l'augmentation quasi-constante avec la profondeur. Ces corrélations sont explicables par la forte présence de plagioclases dans le granite et son limon d'altération. Le potassium, quant à lui, est généralement présent dans les feldspaths alcalins comme l'orthose ; les concentrations en cet élément sont légèrement plus importante dans l'arène mais restent extrêmement faibles (environ 50 mmol.kg^{-1}).

Un peu de la même façon, les concentrations en fer augmentent fortement jusqu'à 40 cm de profondeur puis plus calmement jusqu'à la transition avec l'arène granitique. Au sein de celle-ci, les concentrations sont approximativement les mêmes que dans l'horizon limoneux et augmentent légèrement avec la profondeur.

Les concentrations en titane présentent un maximum à 40 cm de profondeur puis décroissent ensuite. Il semble possible de différencier un horizon supérieur entre 0 et 40 cm, puis le limon où les concentrations sont, et restent, maximales et enfin l'arène dans laquelle les concentrations diminuent jusqu'à leur minimum.

10.1.2 Les différences de composition chimique entre les fractions granulométriques

Le silicium est moins abondant dans la phase argileuse (autour de $8000 \text{ mmol.kg}^{-1}$) que dans la phase fine inférieure à 2 mm (11 à $14000 \text{ mmol.kg}^{-1}$). Cela s'explique par la présence, dans les fractions grossières, de grains de quartz notamment.

L'aluminium et le fer présentent des concentrations environ deux fois plus importante dans la fraction argileuse.

Le sodium est, lui aussi, légèrement plus abondant mais c'est surtout le calcium qui est jusqu'à cinq fois plus concentré dans la fraction argileuse.

Inversement, le magnésium ainsi que le manganèse, ont des concentrations extrêmement faibles autour de 20 mmol.kg^{-1} .

Les concentrations en titane restent dans les deux fractions autour de 100 mmol.kg^{-1} ; toutefois, le comportement n'est pas le même ce qui signifie qu'il existe plusieurs phases porteuses présentes dans des fractions granulométriques différentes.

10.2 La CEC dans la fraction totale inférieure à 2 mm

Les concentrations des différents ions échangeables ainsi que la capacité d'échange des cations mesurée par la méthode au chlorure d'ammonium NH_4Cl sont présentés dans le tableau 10.1 en fonction de la profondeur d'échantillonnage pour la fraction

TABL. 10.1 – Concentrations des différents ions échangeables et capacité d'échange des cations en cmol.kg^{-1} selon la profondeur exprimée en cm. Méthode d'échange au chlorure d'ammonium. La fraction considérée est celle inférieure à 2 mm.

Prof.	pH	Fe	Mn	Ca	Mg	K	Na	Al	S	T	S/T
20	3,83	0,31	0,01	0,73	0,38	0,15	1,38	1,07	2,64	4,26	0,62
30	3,70	0,35	0,00	0,47	0,29	0,10	0,07	1,33	0,94	2,94	0,32
40	3,90	0,07	0,00	0,29	0,19	0,07	0,07	0,84	0,62	1,72	0,36
60	3,91	0,05	0,00	1,32	0,66	0,11	0,10	0,79	2,19	3,22	0,68
70	3,85	0,21	0,00	1,73	1,44	0,15	0,12	0,62	3,44	4,49	0,77
80	3,69	0,03	0,01	2,09	1,46	0,18	0,15	0,59	3,89	4,86	0,80
90	4,05	0,09	0,01	3,02	1,55	0,17	0,17	0,10	4,91	5,22	0,94
100	3,89	0,01	0,02	3,55	1,81	0,17	0,18	0,20	5,71	6,12	0,93

TABL. 10.2 – Capacité d'échange totale des cations en cmol.kg^{-1} selon la profondeur exprimée en cm. Méthode d'échange à la cobaltihexamine sur la fraction inférieure à 2 mm.

Prof.	pH	CEC _{CoHex.}
20	3,52	5,43
30	3,37	4,67
40	3,63	2,48
60	3,60	4,06
70	3,58	5,63
80	3,43	4,72
90	3,86	5,44
100	3,72	6,05

totale, inférieure à 2 mm. De même, les capacités d'échange des cations, mesurées par la méthode au chlorure de cobaltihexamine¹, sont données dans le tableau 10.2.

L'horizon le plus superficiel, à 20 cm, montre une importante CEC équilibré par le sodium et le calcium d'une part et par l'aluminium d'autre part.

À 30 cm, c'est essentiellement l'aluminium et le calcium qui équilibrent la capacité d'échange cationique.

La CEC à 40 cm est la plus faible dans le profil quelle que soit la méthode de mesure.

À 60 cm, c'est encore le calcium et l'aluminium qui sont prépondérants bien que le magnésium commence à devenir important.

À partir de 70 cm, tandis que l'aluminium échangeable continue de diminuer, le magnésium et surtout le calcium échangeable augmentent.

Plus synthétiquement, lorsque la profondeur augmente, le sodium et l'aluminium échangeable diminuent au profit du calcium et du magnésium. Cela se traduit par un rapport S/T (où S est la somme Ca + Mg + Na + K) qui augmente approximativement de 1/3 à 1, excepté pour le prélèvement à 20 cm où le sodium est prépondérant. Il est également possible de différencier deux comportements distincts :

- de 20 à 40 cm, la CEC baisse globalement ;
- à partir de 60 cm elle augmente fortement.

1. On se reportera au chapitre 2.2 page 26 pour plus de précisions sur les méthodes analytiques.

TABL. 10.3 – *Capacité d'échange totale des cations en cmol.kg^{-1} selon la profondeur exprimée en cm. Méthode d'échange à la cobaltihexamine sur la fraction argileuse.*

Prof.	CEC _{CoHex.}
20	18,6
30	44,2
40	27,2
60	33,9
70	41,5
80	33,5
90	30,5
100	29,4

Les deux méthodes de mesure de la CEC ont été effectuées au pH du sol. Malgré cela, il existe des différences, parfois importantes, entre elles excepté pour les prélèvements les plus profonds qui correspondent à l'arène granitique: 80, 90 et 100 cm. La CEC à la cobaltihexamine est généralement supérieure à la CEC au chlorure d'ammonium. Les différences de pH étant faibles, ces écarts s'explique principalement par des affinités variables selon le cation saturant (l'ion ammonium et l'ion cobaltihexamine n'ayant pas le même mécanisme d'adsorption). Toutefois, la nature des constituants, *i.e.* le type d'argile ou d'oxydes de fer, n'influence pas de la même façon ces deux types de mesures de la CEC.

En l'occurrence, dans les horizons de surface, à 20 et 30 cm de profondeur, ainsi qu'à 70 cm, on observe les plus importants écarts entre les deux types de mesures de la CEC justement là où les matériaux présentent des hétérogénéités au niveau des transitions entre les horizons.

10.3 La CEC dans la fraction argileuse

Les mesures de la capacité d'échange cationique par la méthode à la cobaltihexamine² montrent exactement les mêmes tendances (tableau 10.3) que le profil granulométrique de la phase argileuse (figure 2.2 page 23). La CEC augmente depuis les horizons de surface jusqu'à 70 cm de profondeur où elle est maximale. Toutefois, à 30 cm de profondeur, on observe une forte anomalie puisque la CEC atteint des valeurs de 44,2 cmol.kg^{-1} . Ce sont même les valeurs les plus fortes au sein du profil. Cette profondeur correspond à la limite entre la couverture limoneuse allochtone, *i.e.* le loessique weichsélien et le limon d'altération du granite. Cette discontinuité est visible grâce aux anomalies dans les profils granulométriques des sables et des limons grossiers mais elle ne modifie absolument pas significativement les pourcentages de limons fins et d'argiles.

On peut en déduire que c'est la nature même des argiles présentes, et non pas seulement leurs concentrations, qui influence fortement la CEC dans notre sol.

2. La méthode d'échange au chlorure d'ammonium n'a pas été réalisé sur la fraction argileuse parce que du sodium a été utilisé pour flocculer celle-ci.

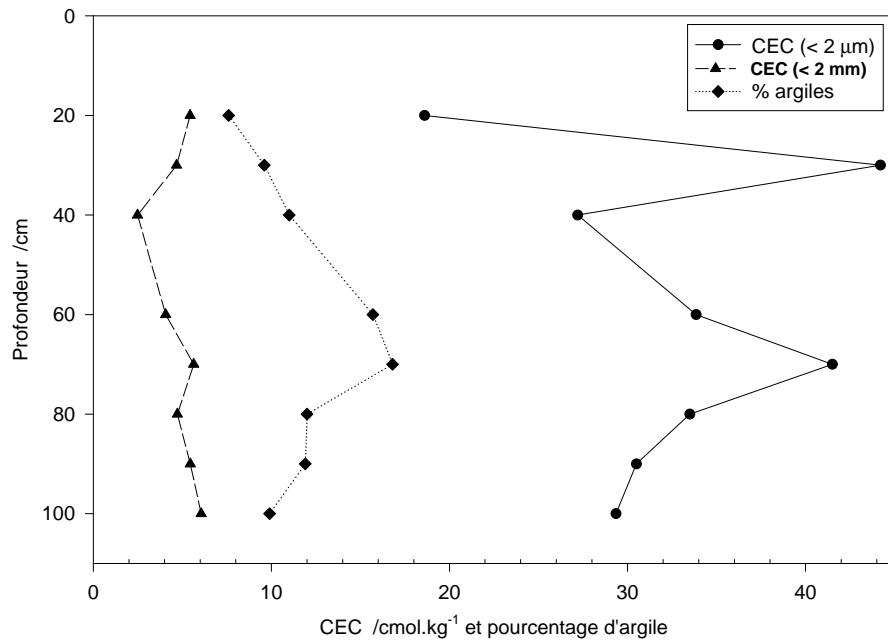


FIG. 10.2 – Mesures des capacités d'échanges cationiques des phases inférieures à 2 mm et inférieures à $2 \mu\text{m}$ exprimées en mmol.kg^{-1} en fonction de la profondeur (en cm). Le profil granulométrique des argiles est également rappelé.

CHAPITRE 11

Les cinétiques d'extractions chimiques sélectives

DANS LA PREMIÈRE PARTIE de ce chapitre, nous vérifierons la validité de nos résultats en regardant, pour chaque élément chimique étudié¹, les pourcentages extraits par les différents réactifs par rapport à la quantité totale. Cela nous permettra d'estimer les fractions pour chaque élément chimique qui, sélectivement, ont été dissoutes.

Ensuite, nous analyserons séparément les résultats pour chaque échantillon afin de déterminer quels sont les différents compartiments minéralogiques mis en évidence. Enfin, une interprétation générale de l'ensemble des résultats sera réalisée.

11.1 Validité des résultats

Les tableaux 11.1 et 11.2 présentent, respectivement pour les extractions par le citrate–bicarbonate et par le citrate–bicarbonate–dithionite, pour les échantillons de Fougères, toutes les fractions des éléments extraits par rapport à leurs quantités totales dosées par ICP–AES.

On pourra se reporter au tableau 5.1 page 46 pour établir la correspondance avec les échantillons utilisés par ailleurs pour d'autres analyses.

Pour le silicium, on voit que celui-ci est très peu extrait par ces deux traitements : 1 à 2 % par le CB et 2 à 5 % par le CBD. Les connaissances minéralogiques et géochimiques de notre sol nous permettent d'envisager deux origines possible pour ce silicium extractible. En premier lieu, les minéraux silicatés courants dont la détermination a été réalisée par diffraction de rayons X (chapitre 8 page 57). La seconde origine possible correspond aux formes cryptocristallines associées, ou non, à la matière organique, à l'aluminium ou au fer, par exemple.

Même s'il n'est pas possible de différencier ces différentes formes, il est important, dans notre étude, d'établir que les réseaux silicatés des minéraux argileux ne sont

1. Notre choix s'est tourné vers 4 éléments majeurs dans notre sol : le silicium, l'aluminium, le fer et le magnésium.

TABL. 11.1 – Rapport des concentrations extraites par le citrate–bicarbonate sur les concentrations totales mesurées par ICP–AES.

	$\text{Si}_{\text{CB}} / \text{Si}_{\text{tot.}}$	$\text{Al}_{\text{CB}} / \text{Al}_{\text{tot.}}$	$\text{Fe}_{\text{CB}} / \text{Fe}_{\text{tot.}}$	$\text{Mg}_{\text{CB}} / \text{Mg}_{\text{tot.}}$
limon réductique	0,012	0,26	0,60	0,59
arène réductique	0,013	0,15	0,57	0,48
arène réoxydée	0,019	0,04	0,22	0,57

TABL. 11.2 – Rapport des concentrations extraites par le citrate–bicarbonate–dithionite sur les concentrations totales mesurées par ICP–AES.

	$\text{Si}_{\text{CBD}} / \text{Si}_{\text{tot.}}$	$\text{Al}_{\text{CBD}} / \text{Al}_{\text{tot.}}$	$\text{Fe}_{\text{CBD}} / \text{Fe}_{\text{tot.}}$	$\text{Mg}_{\text{CBD}} / \text{Mg}_{\text{tot.}}$
limon réductique	0,03	0,27	0,95	0,56
arène réductique	0,02	0,20	0,86	0,54
arène réoxydée	0,05	0,27	0,94	0,58

pas attaqués, ou que très peu, comme l'avaient déjà montré Mitchell et al. (1971) notamment.

Ce premier résultat est fondamental puisqu'il permet d'en déduire également que l'aluminium extrait par les deux réactifs, et qui représente, au plus, environ 25 % de l'aluminium total, ne vient pas non plus du réseau des minéraux argileux. Le même raisonnement peut être tenu pour les 50 à 60 % de magnésium qui ont la particularité de ne pas être plus extractibles après réduction par le dithionite. Pour ces deux derniers éléments, l'aluminium et le magnésium, on peut dire *a priori* que les quantités extractibles peuvent avoir trois origines principales :

- les formes facilement échangeables (*cf.* tableau 10.1 page 84) ;
- les substitutions dans les minéraux ferrifères, les oxydes et hydroxydes d'aluminium (gibbsite, boehmite) ou de magnésium (brucite) ;
- toutes les formes cryptocristallines facilement extractibles.

Pour le fer, il est important de voir que la quasi-totalité du fer est extractible par le réactif citrate–bicarbonate–dithionite et que jusqu'à 60 % du fer est extractible par le réactif citrate–bicarbonate *i.e.* sans réduction préalable. Cela signifie que jusqu'à 95 % du fer ne provient quasiment pas des argiles², sauf éventuellement une faible partie sous forme échangeable (*cf.* tableau 10.1 page 84).

Dans les horizons réductiques, environ 60 % du fer total est extractible par le citrate–bicarbonate et correspond donc aux formes ferrifères décrites au chapitre 6 page 50 d'après Trolard (1995). De plus, les dosages de carbone dans le profil (tableau 2.2 page 26) ainsi que les mesures d'alcalinités carbonatées et non-carbonatées (chapitre 14.3.3 page 130) sur la solution du sol permettent de considérer que l'influence

2. On se souvient que quelques % de silicium sont extraits par les réactifs CB et CBD ; une partie pourrait provenir des argiles. Cette légère altération des argiles, par exemple par changement d'état d'oxydo-réduction du fer, peut provoquer des pertes en d'autres éléments chimiques.

de la matière organique par des processus de complexation, d'adsorption, etc. est quasiment nulle à ces profondeurs.

Pour chaque échantillon, à savoir le limon réductique, l'arène réductique et l'arène réoxydée, nous allons maintenant décrire et analyser précisément les résultats obtenus par ces extractions.

11.2 L'horizon limoneux réductique

La figure 11.1 représente les quantités extraites par chaque réactif (CB et CBD) ainsi que leur différence (CBD – CB). On voit ainsi que le magnésium est immédiatement et totalement mis en solution aussi bien avec le CB qu'avec le CBD, et ce, dans des proportions identiques.

L'aluminium est mis en solution plus lentement, pour atteindre un seuil au bout de 48 heures et dans des proportions identiques pour le CB et le CBD.

Pour ces deux éléments, on n'observe donc pas de différences entre les extractions au CB et au CBD. La mise en solution est immédiate pour le magnésium et plus lente pour l'aluminium. Pour ces raisons cinétiques, ils ne sont sûrement pas présents dans les mêmes phases minéralogiques ; toutefois, ces dernières sont toutes deux indifférentes à la réduction par le dithionite.

Pour le fer et le silicium, les cinétiques d'extraction sont identiques pendant les 48 premières heures. Ensuite, les quantités extraites avec le CB atteignent un palier tandis qu'avec le CBD elles continuent à croître jusqu'à 168 heures. Avec le réactif CB, les quantités absolues de fer extraites sont plus élevées que celles de silicium tandis que pour le réactif CBD, les quantités sont approximativement égales.

Une autre approche de ces résultats consiste à regarder les éléments extraits deux à deux. Mais ici, lorsque l'on représente un élément en fonction de l'autre, on ne réussit pas à mettre en évidence un comportement particulier comme cela est théoriquement présenté sur la figure 11.5 page 96. Ces résultats ne seront donc pas présentés. Cela signifie non seulement que les éléments sont présents dans plusieurs phases distinctes mais également qu'il existe des hétérogénéités entre les différents prélèvements réalisés pour l'étude en cinétique.

Par contre, les rapports entre les différents éléments en fonction du temps montrent qu'il existe des relations très différentes pour les extractions par le CB et celles par le CBD. L'intérêt de cette approche résulte du fait que lorsque deux éléments sont présents dans un même minéral et qu'ils ont les mêmes propriétés d'extraction, alors ils doivent conserver un rapport constant entre eux et ainsi donner graphiquement une droite horizontale en fonction du temps.

Cela permet de s'affranchir des hétérogénéités entre les échantillons lorsque les éléments sont présents dans une seule et même phase puisque quelle que soit la quantité absolue d'un minéral A contenant les éléments chimiques X et Y, le rapport X/Y est constant si X et Y ne sont présents que dans ce minéral.

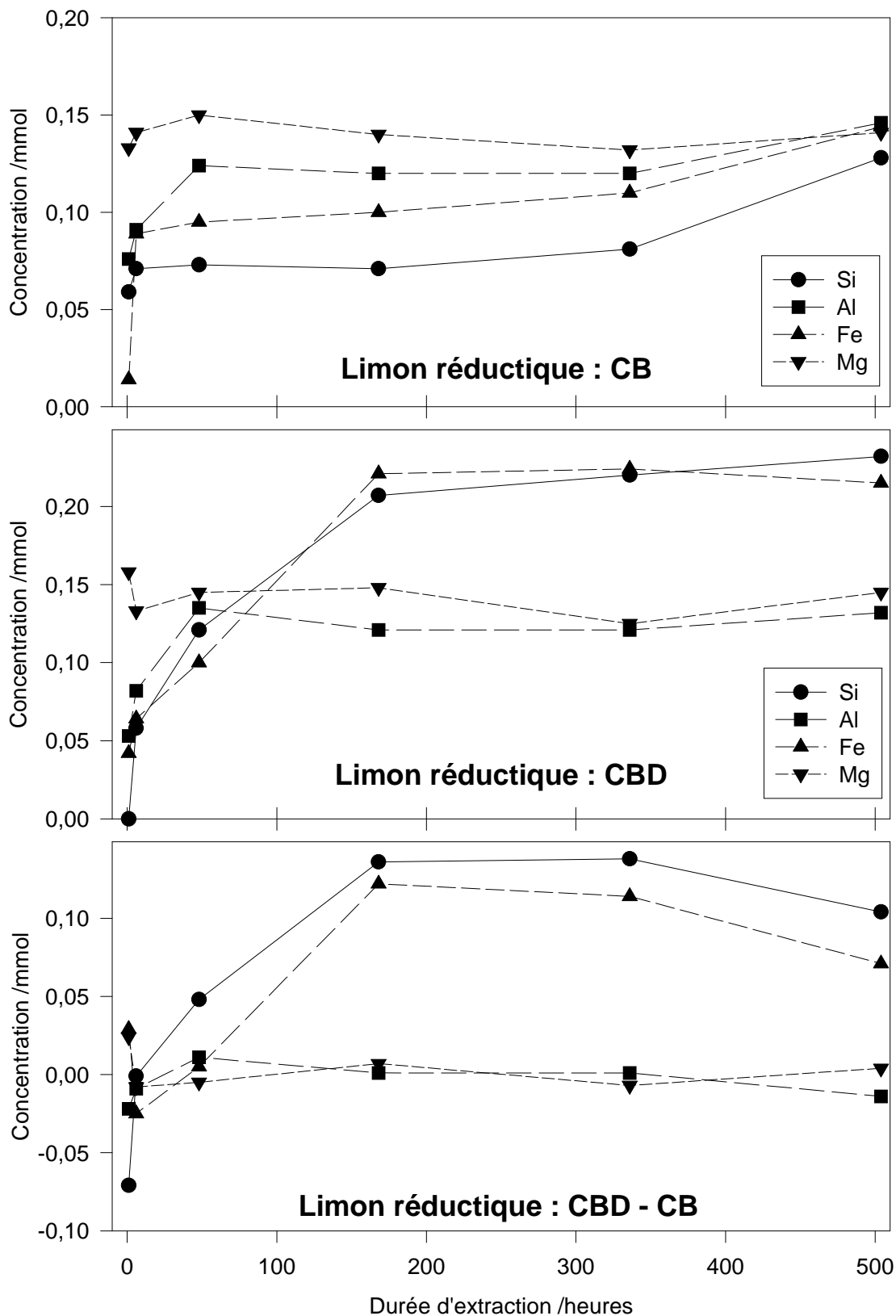


FIG. 11.1 – Extractions sélectives en cinétique par les réactifs citrate-bicarbonate et citrate-bicarbonate-dithionite sur l'échantillon provenant du limon réductique.

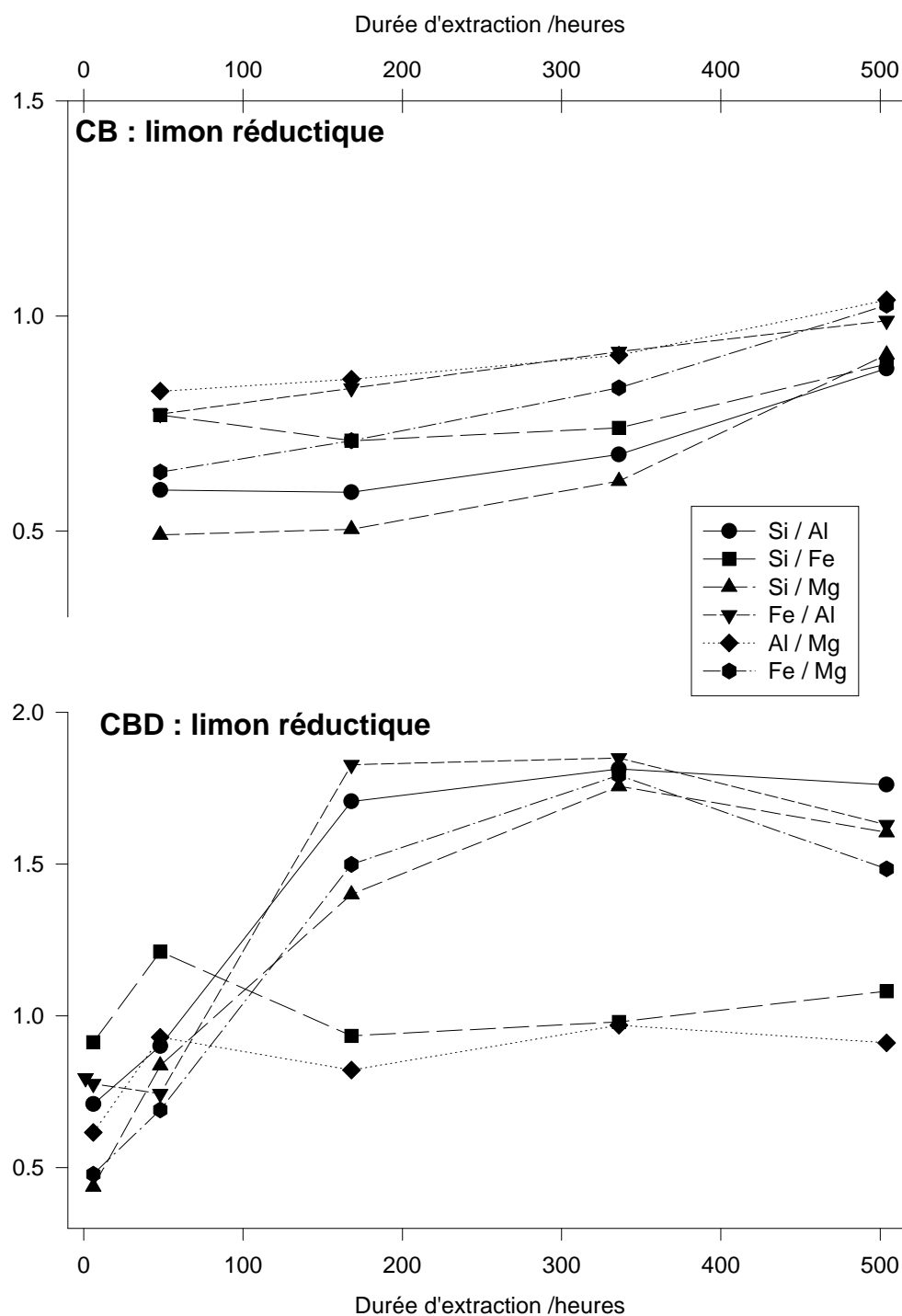


FIG. 11.2 – Rapport molaire entre les différents éléments en fonction de la durée d'extraction par le CB et le CBD.

✓ Pour les extractions par le citrate–bicarbonate présentées sur la figure 11.2, on observe, notamment, des relations linéaires pour les rapports Fe/Al et Fe/Mg en fonction de x , le nombre d'heures :

$$\begin{aligned} \text{Fe/Al} &= 0,7512 + 0,000478x & (r^2 = 0,998) \\ \text{Fe/Mg} &= 0,5981 + 0,000792x & (r^2 = 0,975) \end{aligned}$$

Comme les droites ne sont pas parfaitement horizontales, cela signifie que les comportements des éléments vis à vis de l'extractant citrate–bicarbonate sont identiques mais que ces trois éléments ne sont pas présents dans la même phase minéralogique.

✓ Les extractions par le citrate–bicarbonate–dithionite montrent, quant à elles, pour les mêmes rapports, deux familles distinctes de courbes. La première famille correspond aux rapports Si/Fe et Al/Mg. Les rapports sont assez constants pour toutes les durées d'extractions et restent voisins de 1.

Dans la seconde famille, des plafonds très nets sont atteints à partir de 168 heures et les rapports sont compris entre 1,5 et 2.

Néanmoins, il est important de rattacher aussi ces résultats aux analyses totales. En effet, après 504 heures d'extraction les rapports Fe/Al et Fe/Mg sont voisins de 1 ce qui signifie que les quantités absolues de fer, d'aluminium et de magnésium extraites sont les mêmes mais tandis que pour le fer cela représente 60 % du fer total, seul 25 % de l'aluminium total est concerné.

Ces résultats montrent que plus de la moitié du fer est disponible par le CB sans réduction préalable. Seule une très faible proportion d'oxydes de fer, même mal cristallisée, comme parfois peuvent l'être la goethite, la lépidocrocite ou la ferrihydrite, pourrait être extraite par le CB. Les autres occurrences (complexes organiques ou silice–fer, par exemple) étant très minoritaire, la technique par extraction sélective semble tout à fait adaptée ici.

Le compartiment principal représente donc bien les rouilles vertes (Soulier et al., 1994 ; Trolard, 1995). Par contre, le fer disponible seulement après réduction *i.e.* le fer_{CBD}, provient des oxydes bien cristallisés comme la goethite ou la lépidocrocite. De plus, nous avons vu que tout le magnésium était disponible immédiatement et ce, sans réduction préalable. Il pourrait, en partie, être associé au fer_{CB} (pour les durées inférieures à 336 heures, on a les mêmes cinétiques d'extraction pour le fer et le magnésium par le CB) c'est à dire dans les rouilles vertes. La substitution de fer par du magnésium dans les pyroaurites *s.l.* a, par ailleurs, été mise en évidence et étudiée par Koch et Hansen (1995) et plus récemment dans des rouilles vertes naturelles et de synthèse par Refait et al. (2001).

L'origine du silicium est à rechercher principalement dans les argiles et le quartz dont une partie, mal cristallisée, pourrait être extractible par le CB. De la même façon, les quantités d'aluminium extraites peuvent provenir des argiles, des sites d'échanges cationiques du complexe d'altération, de substitutions au sein des oxydes de fer voire de gibbsite en faibles quantités.

11.3 L'arène réductique

L'extraction par le CB (figure 11.3) montre que, après seulement six heures, les quantités maximales d'extraction pour le magnésium et le fer sont atteintes. Pour l'aluminium et le silicium, seules les extractions de 504 heures montrent des quantités légèrement supérieures à celles obtenues au bout de six heures.

Les extractions par le CBD (figure 11.3) montrent des comportements, en cinétique, assez différents, sauf pour le magnésium (même cinétique et dans les mêmes proportions qu'avec le CB). Pour le fer, 0,17 mM sont extraites contre 0,11 mM avec le CB. C'est surtout pour le silicium et pour l'aluminium que les quantités extraites augmentent graduellement avec le temps pour atteindre respectivement 0,16 et 0,1 mM après 504 heures.

La différence CBD–CB est difficile à interpréter à cause de la dissemblance des comportements des multiples phases minérales avec le CB et le CBD.

En résumé, les cinétiques sur l'arène réductique montrent des comportements assez semblables à ceux obtenus sur le limon réductique. Toutefois, les quantités de fer extraites sont plus importantes avec le CB et plus faibles avec le CBD ; les quantités de silicium et d'aluminium sont toujours inférieures, aussi bien avec le CB qu'avec le CBD. Cela signifie que l'on a une concentration plus forte en rouilles vertes et que les phases non ferrifères sont moins facilement extraites. Ce dernier point est conforté par les analyses granulométrique qui nous indiquent que la proportion d'argile est moins importante au détriment de la fraction sableuse dont les surfaces d'échanges sont beaucoup plus faibles.

11.4 L'arène réoxydée

Les traitements sur l'arène réoxydée montrent des résultats bien meilleurs et plus cohérents que pour les échantillons précédents. Non seulement les résultats en cinétique sont homogènes, mais les cinétiques comparatives entre les différents éléments chimiques révèlent les comportements lors de la dissolution des phases minéralogiques.

Les résultats présentés sur la figure 11.4 montrent que, pour le magnésium, on n'observe toujours aucune différence significative entre les extractions au citrate–bicarbonate et celles au citrate–bicarbonate–dithionite (environ 0,15 mM). Les quantités maximales sont extraites dès la première heure. Pour les autres éléments, il semble se dessiner deux paliers : le premier se situe avant 48 heures et le second, après 168 heures (voire 336 heures pour le silicium). Les cinétiques sont lentes et les quantités extraites faibles : de 0,06 à 0,1 mM sont extraites au bout de 336 heures pour l'aluminium, le fer et le silicium.

L'extraction par le CBD (figure 11.4) fait apparaître des grandes quantités de fer réductible (approximativement 3 mM) et ce, après seulement six heures. L'aluminium présente exactement la même cinétique et les quantités extraites sont cinq

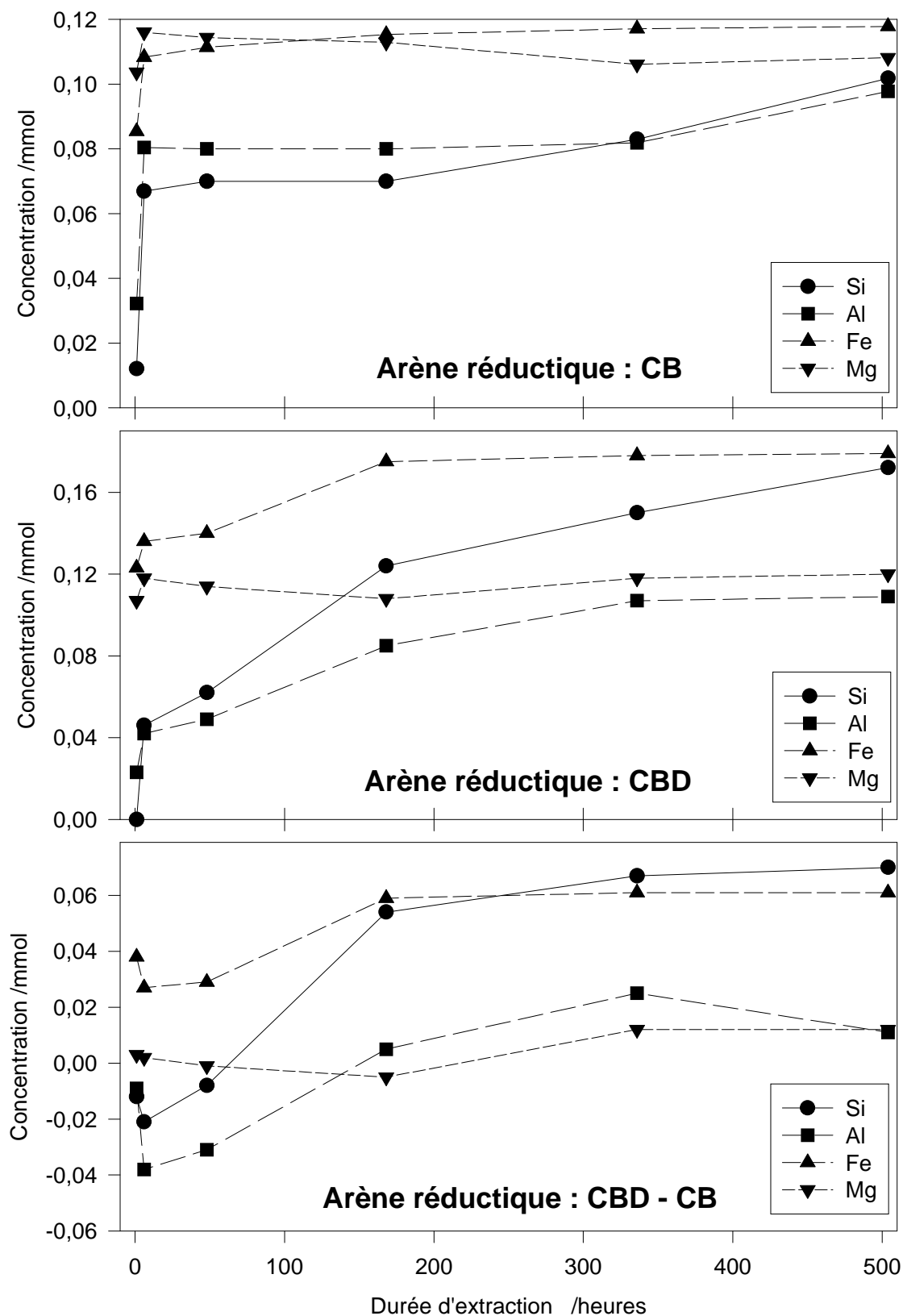


FIG. 11.3 – Extractions sélectives en cinétique par les réactifs citrate–bicarbonate et citrate–bicarbonate–dithionite sur l'échantillon provenant de l'arène réductrique.

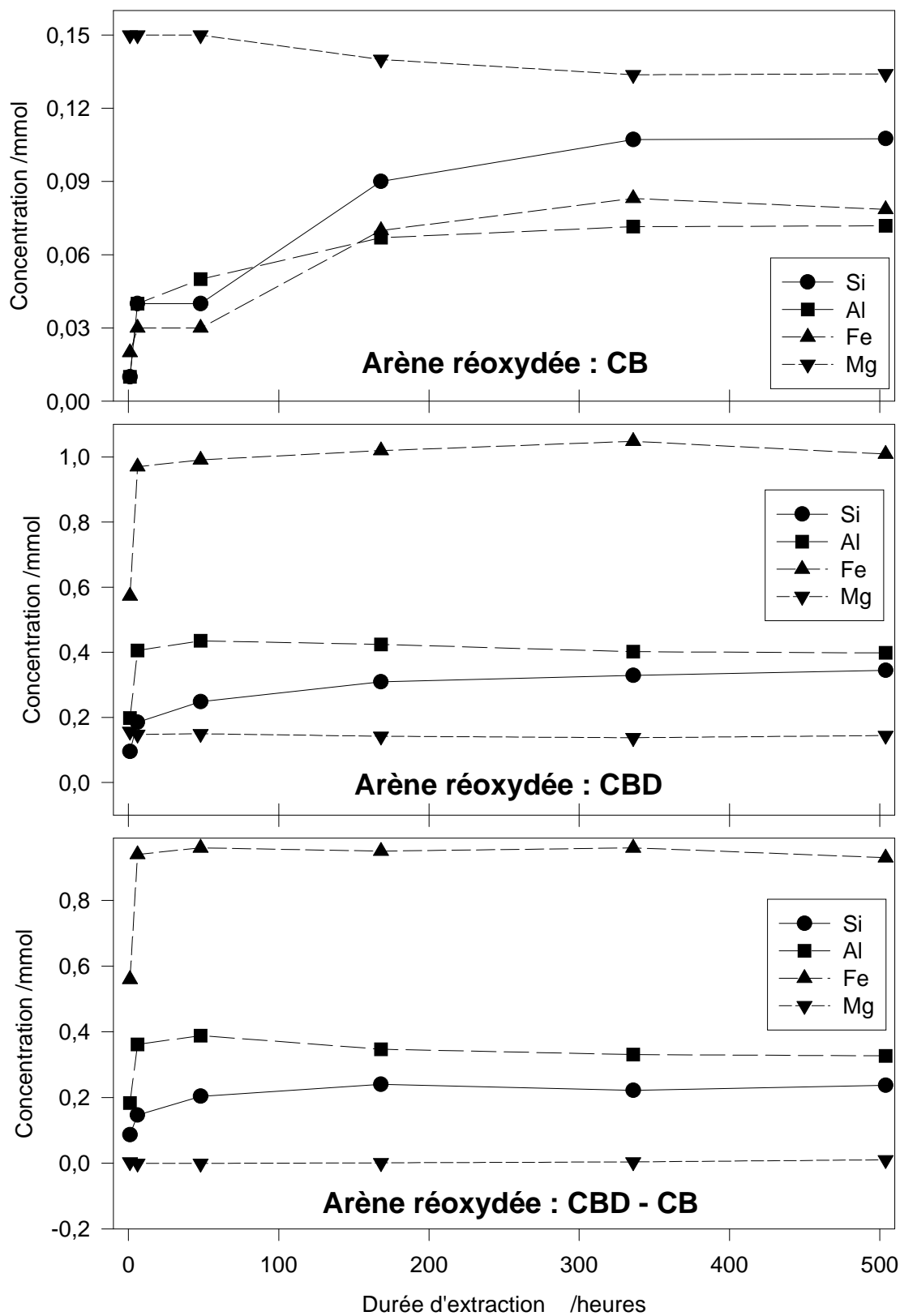


FIG. 11.4 – Extractions sélectives en cinétique par les réactifs citrate-bicarbonate et citrate-bicarbonate-dithionite sur l'échantillon provenant de l'arène réoxydée.

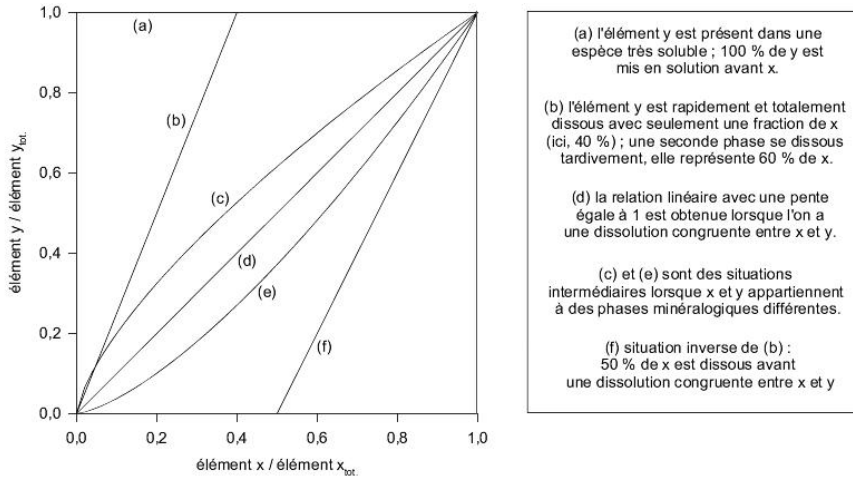


FIG. 11.5 – *Diagramme normalisé des cinétiques de dissolution de deux éléments d'après Trolard (1995).*

à six fois plus importantes qu'avec le CB (soit 0,4 mM). Le silicium est extrait plus lentement mais les quantités sont également plus importantes (trois fois) mais après 504 heures.

La figure 11.6 explicite le comportement à la dissolution des différents minéraux : les éléments sont représentés deux à deux, l'un en fonction de l'autre et leurs concentrations sont normalisées aux concentrations maximales extraites pour chaque réactif. La figure 11.5 rappelle, de façon théorique, la signification des différents types de courbes cinétiques. Les trois derniers graphiques de la figure 11.6 révèlent que le magnésium est toujours mis en solution avant les autres éléments et appartient donc à une phase à part, très soluble³, ne contenant ni fer, ni silicium, ni aluminium en quantité.

Le premier graphique représentant, quant à lui, les relations entre l'aluminium et le silicium, nous indique que ces deux éléments ne sont pas présents ensemble dans une seule et même phase. Par contre, le deuxième graphique montre que le fer et le silicium ne sont pas, non plus, extraits des mêmes phases et ce, aussi bien avec le CB qu'avec le CBD. Le troisième graphique nous montre que l'aluminium et le fer sont extraits de la même phase minéralogique mais uniquement avec le CBD, pas avec le CB.

Ainsi, l'ensemble des résultats des extractions sélectives sur l'échantillon de

3. Cela peut correspondre également à la fraction échangeable, principalement avec les argiles.

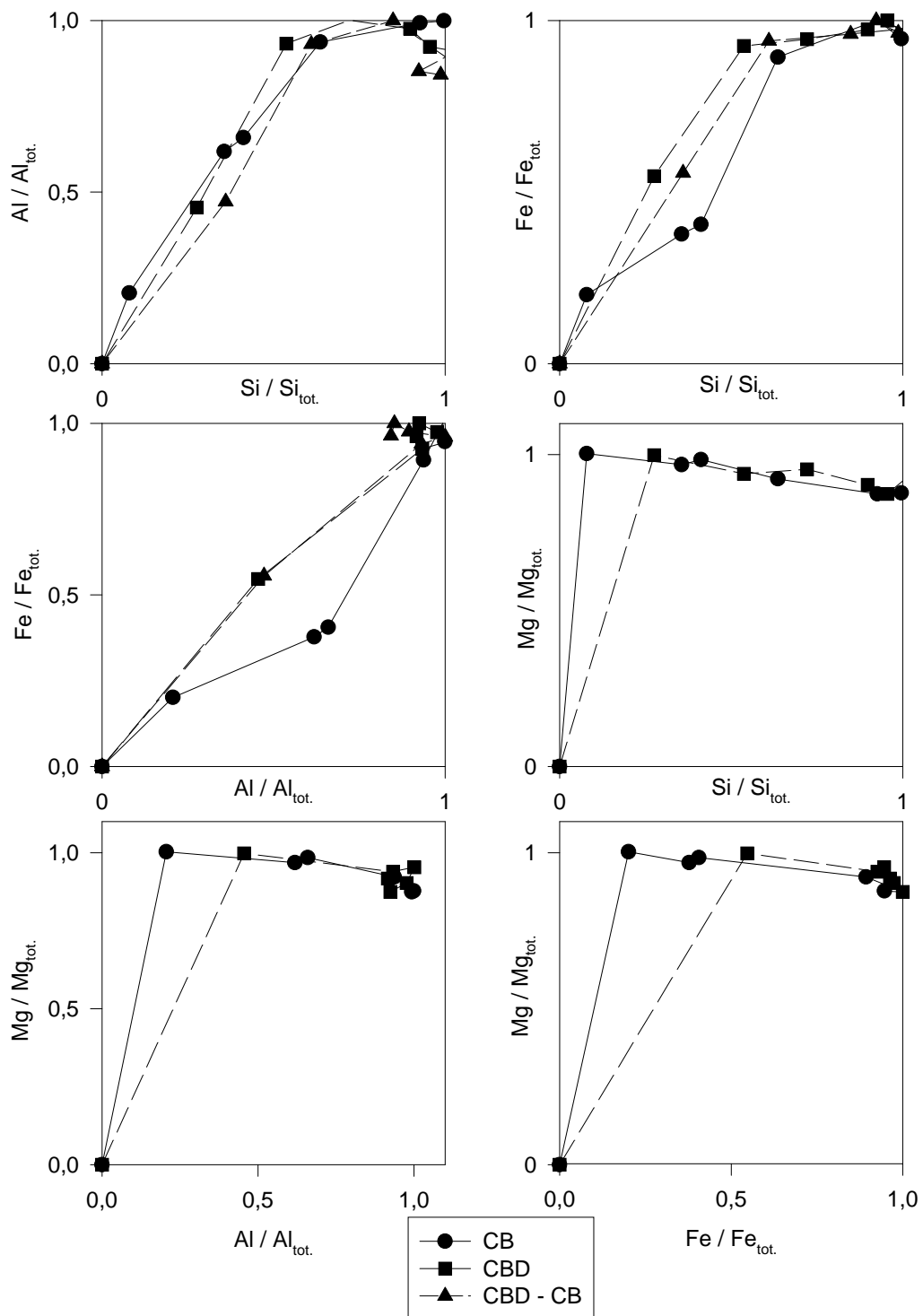


FIG. 11.6 – Cinétique entre les couples d'éléments des fractions extraites rapportées aux fractions totales.

l'arène réoxydée nous apprennent plusieurs points :

- Le magnésium est individualisé; il appartient à une phase très rapidement soluble (ou extractible) ne contenant pas de quantité notable en autre éléments parmi ceux analysés. Le magnésium est donc sûrement sous la forme de cations hydratés Mg_{aq}^{2+} , compensant les déficits de charge des feuillettes entre lesquels il est isolé.
- Le fer_{CBD} et l'aluminium font partie de la même phase assez soluble tandis que le fer_{CB} semble un peu plus individualisé. La lépidocrocite pourrait être cette phase peu extractible par le CB mais beaucoup plus par le CBD; une substitution d'une partie du fer par de l'aluminium expliquerait parfaitement le comportement observé.
- Le silicium ne montre pas de relations simples parce qu'il est certainement présent dans plusieurs phases minéralogiques avec le fer et l'aluminium.

11.5 Interprétations générales

Les deux premiers caractères importants concernant nos échantillons sont la granulométrie et l'aspect réductique ou réoxydé lors du prélèvement. En effet, comme aucune séparation, aucun pré-traitement ne sont réalisés nous étudions des échantillons totaux dans leur état d'oxydo-réduction initial. Ainsi, il faut souligner que nous avons un échantillon limoneux et deux échantillons sablo-argileux sur lesquels se superposent pour les deux premiers un caractère réductique et pour le dernier un caractère réoxydé.

✓ *Aspects cinétiques* : pour les deux échantillons réductiques, respectivement le limon figure 11.1 page 90 et l'arène figure 11.3 page 94, les extractions par le CB atteignent un plafond maximum très rapidement, généralement au bout de 48 heures, et ce, pour quasiment tous les éléments chimiques. Par contre, avec le CBD, il faut des durées d'extractions plus longues pour atteindre les quantités maximales.

Pour l'arène réoxydée, la figure 11.4 page 95 montre que c'est le contraire.

Ces comportements sont parfaitement logiques et cohérents si on considère que le réactif d'extraction CB est efficace et pertinent en milieu réducteur alors que sur des échantillons oxydés, il est peu efficace de par la nature des minéraux présents. De même, le CBD révèle moins de différence *dans un milieu déjà réducteur* que dans le milieu réoxydé.

✓ *Aspects quantitatifs* : pour tous les échantillons, les quantités extraites par le CBD sont supérieures, ou parfois égales, à celles extraites par le CB. Ainsi, lorsque les quantités sont identiques, l'extraction de l'élément chimique est indépendante du contexte d'oxydo-réduction. C'est toujours le cas pour le magnésium; quelle que soit son origine, le fait de réduire le milieu avec du dithionite ne change pas les quantités extraites. Donc soit le magnésium appartient à une phase extractible totalement par le CB, soit il appartient à une phase indifférente à la réduction. Ainsi, l'extraction du magnésium, même si elle n'est pas totale, est identique que ce soit par le CB ou

le CBD.

Le fait que ce comportement soit identique pour les échantillons réducteurs et réoxydés conforte l'idée que, pour cet élément chimique, l'influence directe ou indirecte du potentiel d'oxydo-réduction sur les transformations minéralogiques est nulle ou indécélable par des techniques d'extractions sélectives. Il faut tenir compte du fait que les quantités de magnésium échangeable sont élevées et peuvent masquer la cinétique du magnésium présent dans un minéral. Les vermiculites hydroxy-alumineuses sont, par exemple, une famille de minéraux sensibles aux traitements par le CB. Les rouilles vertes pourraient contenir également du magnésium (Refait et al., 2001) qui serait extrait avec une cinétique plus lente et donc indécélable.

L'aluminium possède un comportement sensiblement identique dans les horizons réductiques. Les quantités extraites sont toutefois plus faibles (*cf.* tableaux 11.1 et 11.2 page 88). Dans l'arène réoxydée, par contre, de grandes quantités d'aluminium sont extraites par le CBD tandis que très peu le sont par le CB. Il est possible que le réactif CBD puisse attaquer des hydroxydes d'aluminium, ce que le CB ne ferait pas. Une autre possibilité serait la substitution d'aluminium dans certains minéraux ferrifères présents essentiellement dans l'horizon réoxydé et extractible uniquement par le CBD.

En effet, dans l'arène réoxydée, les quantités de fer extraites par le CBD sont beaucoup plus élevées que celles extraites avec le CB. La couleur orangé observée sur le terrain ainsi que ces résultats semblent nous confirmer la présence de lépidocrocite. Son origine est à rechercher dans la précipitation du fer ferreux en solution au contact d'un milieu plus oxydant en profondeur.

Les quantités de silicium extraites sont toujours très faibles par rapport aux quantités totales initialement présentes. Cela ne permet donc pas de définir précisément des compartiments ou des espèces minéralogiques extractibles.

✓ *Aspects minéralogiques* : Les considérations précédentes, tant cinétiques que quantitatives, nous permettent de définir plusieurs compartiments ou espèces minéralogiques extractibles. Ainsi, le réactif citrate-bicarbonate s'attaque principalement aux oxydes de fer de type rouilles vertes comme cela a déjà été exposé au chapitre 6 page 50. Toutefois, le CB n'étant pas parfaitement sélectif, des quantités d'aluminium et de silicium sont également extraites. Pour le magnésium, c'est peut-être également le cas mais tandis qu'une partie pourrait provenir de substitution dans les rouilles vertes, une autre partie pourrait provenir des sites échangeables des minéraux argileux.

C'est, bien sûr, dans les échantillons des horizons réductiques que ces rouilles vertes sont les plus abondantes. Dans l'arène réoxydée, les quantités de fer très faibles peuvent s'expliquer soit par la présence d'un petit peu de rouilles vertes résiduelles soit par l'extraction d'une partie d'une autre phase ferrifère.

Par contre, le réactif citrate-bicarbonate-dithionite s'attaque à tous les oxydes de fer en les réduisant pour qu'ils deviennent plus solubles mais aussi, en partie, aux oxydes et hydroxydes d'aluminium. Ainsi, si 60 % du fer total est extrait par le CB et correspond à des rouilles vertes, la fraction restante extractible par le CBD correspond à de la goëthite ou de la lépidocrocite, par exemple. Toutefois, seul ce

dernier minéral a pu être identifié par d'autres techniques comme la diffraction de rayons X. Nous y reviendrons au cours d'une synthèse des résultats de toute cette étude minéralogique dans le chapitre 13.

C'est justement la différence entre les réactifs CB et CBD qui permet d'apprécier théoriquement l'effet de la seule composante réductrice. Ainsi, c'est principalement du fer et du silicium que l'on retrouve en excès dans les extractions par le CBD par rapport au CB. Le silicium peut provenir des minéraux argileux silicatés au sein desquels le degré d'oxydation du fer aurait changé. Ces transformations peuvent fragiliser voire dégrader la structure des feuillets. Hormis ces modifications, les quantités extraites par le CBD correspondent aux oxydes et hydroxydes de fer qui ne sont pas simplement extractibles par le CB.

CHAPITRE 12

Les observations au microscope électronique à balayage

12.1 Les échantillons après traitements

LE TRAITEMENT RÉALISÉ sur les échantillons de Fougères avait pour but de concentrer les phases ferrifères et plus particulièrement les oxydes de fer, notamment ceux de la famille des rouilles vertes, présents dans la phase argileuse (*cf.* protocole décrit au chapitre 7 page 53).

L'observation par la microscopie électronique à balayage ne nous a toutefois pas permis de localiser et de caractériser précisément le fer sous ses différentes phases minéralogiques. Cependant, nous avons mis en évidence d'intéressantes caractéristiques de nos échantillons que nous allons maintenant présenter.

Les échantillons présentent deux types de faciès et ce, indifféremment de leur origine (horizon limoneux rédoxique ou réductique). La figure 12.1 page 102 montre le faciès le plus fréquemment observé où les nombreuses plaquettes et feuillettes d'argiles sont seuls présents. L'analyse chimique moyenne obtenue par microsonde X et présentée dans le tableau 12.1 révèle des concentrations en fer et en magnésium faibles, généralement inférieures à 1 %.

Le second faciès particulier, reconnu à divers endroits dans nos deux échantillons, montre de nombreuses petites particules ou fragments, d'environ 1 μm , accrochées aux feuillettes d'argiles. Toutefois, la microsonde X n'a pas une précision suffisante pour analyser uniquement ces particules et les données obtenues reflètent donc la composition chimique moyenne des feuillettes d'argiles et de ces particules. Nous pouvons remarquer quand même que contrairement au premier faciès, les analyses effectuées par la microsonde X (tableau 12.1) montrent des concentrations en fer et en magnésium nettement plus élevées et des concentrations en aluminium et en silicium plus faibles.

Plusieurs types d'argiles ont été identifiées par diffraction de rayons X (kaolinite, illite, vermiculite et interstratifiés, *cf.* chapitre 8 page 57). Toutefois, les analyses

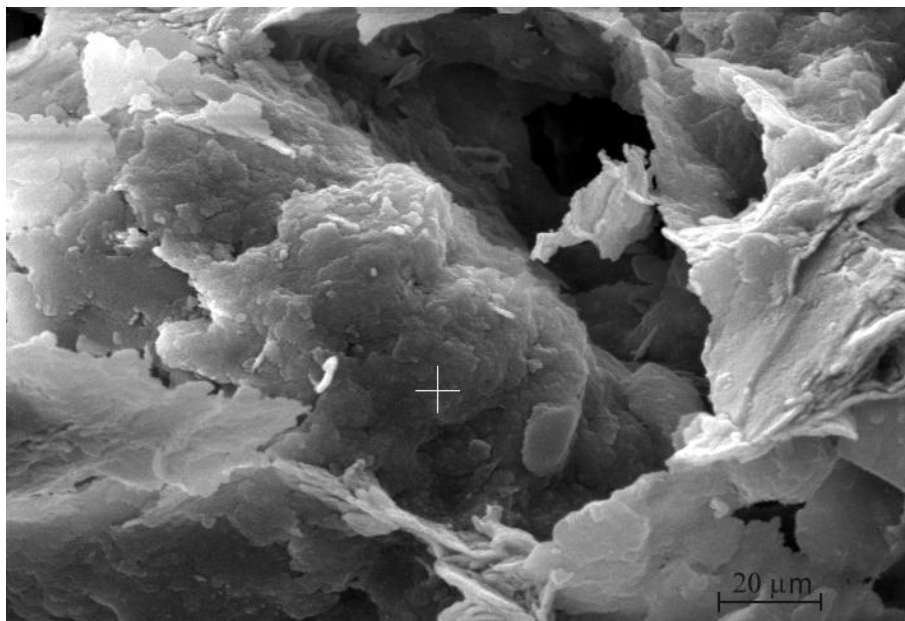


FIG. 12.1 – *Premier type de faciès observé sur un échantillon de l'arène réductique après des sédimentations successives en conditions contrôlées; la croix blanche indique le point visé par la microsonde X.*

faites localement par microsonde X sont toujours assez similaires quant aux concentrations en fer, magnésium, silicium et aluminium.

Si l'on émet l'hypothèse que les feuillets argileux, quels qu'ils soient, sont de même nature pour les deux faciès alors le fer proviendrait uniquement de ces petites particules. Et puisque la microsonde X nous donne une composition globale de la portion d'échantillon analysé, ces particules doivent être particulièrement riches en fer et en magnésium à l'instar des feuillets sur lesquels nous les observons. Toutefois, il n'est pas possible d'établir les concentrations relatives de ces particules, ainsi que des autres argiles, ce qui nous aurait permis de préciser les compositions chimiques précises de chaque espèce minéralogique.

12.2 L'échantillon brut de l'arène réductique

Trois images représentatives de l'ensemble des situations rencontrées en examinant l'échantillon provenant de l'arène réductique sont présentées ici : figures 12.3, 12.4 et 12.5. Elles ont été réalisées par microscopie électronique à balayage et de nombreux points d'analyses par microsonde X sont également donnés respectivement dans les tableaux 12.2, 12.3 et 12.4.

La figure 12.3 montre typiquement plusieurs minéraux en cours d'altération. Des parties saines peu altérées (point 2 en haut de la figure que l'on appellera ensuite minéral 2) font place à des zones micro-divisées (en dessous du point 2 ainsi qu'au

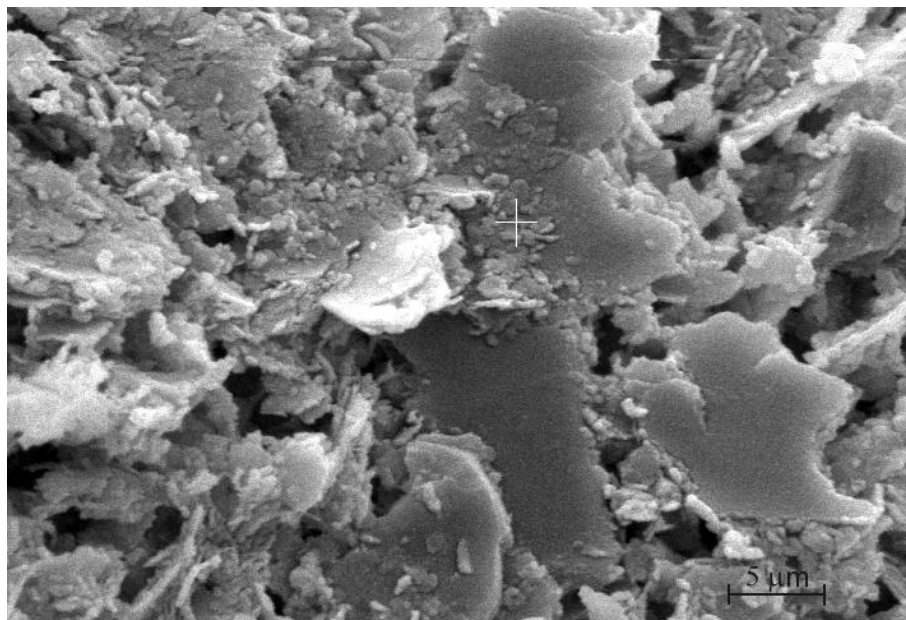


FIG. 12.2 – *Second faciès type reconnu dans un échantillon de l'arène réductique après des sédimentations successives en conditions contrôlées; la croix blanche indique le point visé par la microsonde X.*

TABL. 12.1 – *Composition chimique par microsonde X des points d'analyses représentés par une croix sur les figures 12.1 et 12.2.*

Élément	figure 12.1		figure 12.2	
	% en poids	% en mole	% en poids	% en mole
C	3,41	5,58	2,64	4,31
O	53,39	65,56	59,81	73,36
Mg	0,96	0,78	3,94	3,18
Al	12,40	9,03	8,84	6,43
Si	23,44	16,40	11,58	8,09
K	2,72	1,37		
Fe	3,67	1,29	13,20	4,64
total	100,00	100,01	100,00	100,01

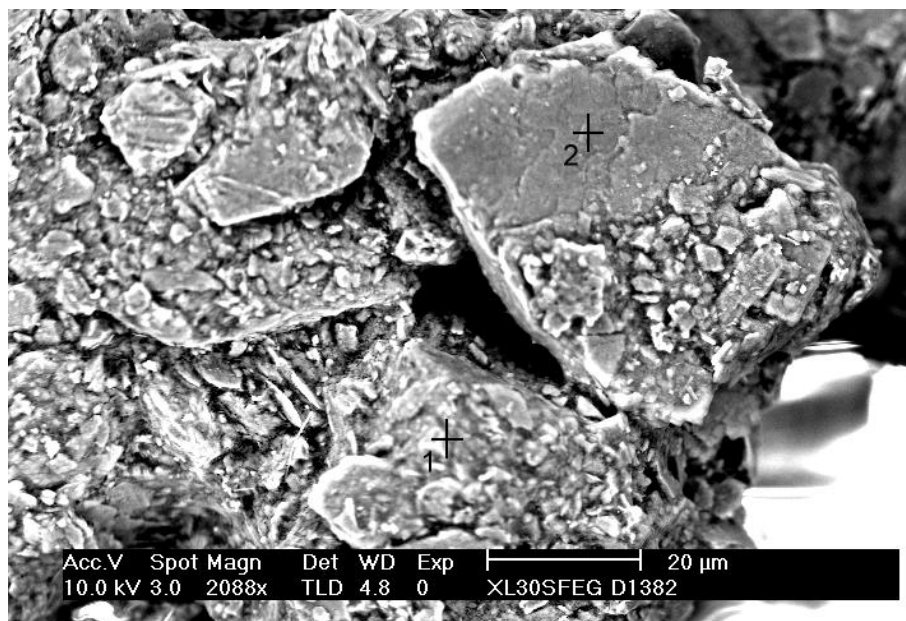


FIG. 12.3 – *L'altération en cours des minéraux; les croix noires représentent les points d'analyses par microsonde X dont les résultats sont présentés dans le tableau 12.2.*

point 1 que l'on désignera ensuite, par extension, minéral 1). La composition chimique des différents points ou minéraux analysés par microsonde X montre plusieurs choses intéressantes. Tout d'abord, les deux minéraux ne semblent pas être de nature identique comme l'attestent les différences dans leur composition chimique; l'altération ne peut, à elle seule expliquer ces différences et il ne faut pas considérer le minéral complètement altéré (minéral 1) comme résultant d'un processus d'altération du minéral 2.

En effet, le minéral 1 montre une teneur en potassium élevée compte tenu de la solubilité et de la mobilité de cet élément (environ 4 % en poids). Par contre, le fer et le magnésium sont très peu abondants.

La figure 12.4 montre un minéral de quelques microns, aux formes précises, sur lequel, et à côté duquel, d'autres minéraux plus petits sont aisément identifiables. Les analyses chimiques correspondantes, obtenues par microsonde X, sont présentées dans le tableau 12.3. Les trois croix correspondent aux points d'analyses et montrent des concentrations en fer beaucoup plus élevées que la moyenne¹. Les concentrations en magnésium sont légèrement plus fortes que la moyenne.

La figure 12.5 réunit plusieurs minéraux dont les compositions chimiques sont données dans le tableau 12.4. Le point 2 correspond à un minéral silicaté ferromagnésien, sûrement une biotite. Les points 1 et 3, au contraire, montrent des minéraux

1. On pourra également se reporter, par exemple, à la composition chimique moyenne de la granodiorite de Fougères présentée dans le tableau 2.1 page 21 et exprimé en pourcentage pondéral ainsi qu'en millimoles par kilogrammes.

TABLE. 12.2 – Composition chimique par microsonde X des points d'analyses représentés par une croix sur la figure 12.3 et numéroté 1 et 2.

Élément	point 1		point 2	
	% en poids	% en mole	% en poids	% en mole
C	3,33	5,27	2,35	3,80
O	59,04	70,21	61,52	74,67
Mg	0,43	0,33	3,22	2,57
Al	13,64	9,62	8,67	6,24
Si	17,75	12,03	12,45	8,61
K	3,82	1,86		
Fe	1,99	0,68	11,79	4,10
total	100,00	100,00	100,00	99,99

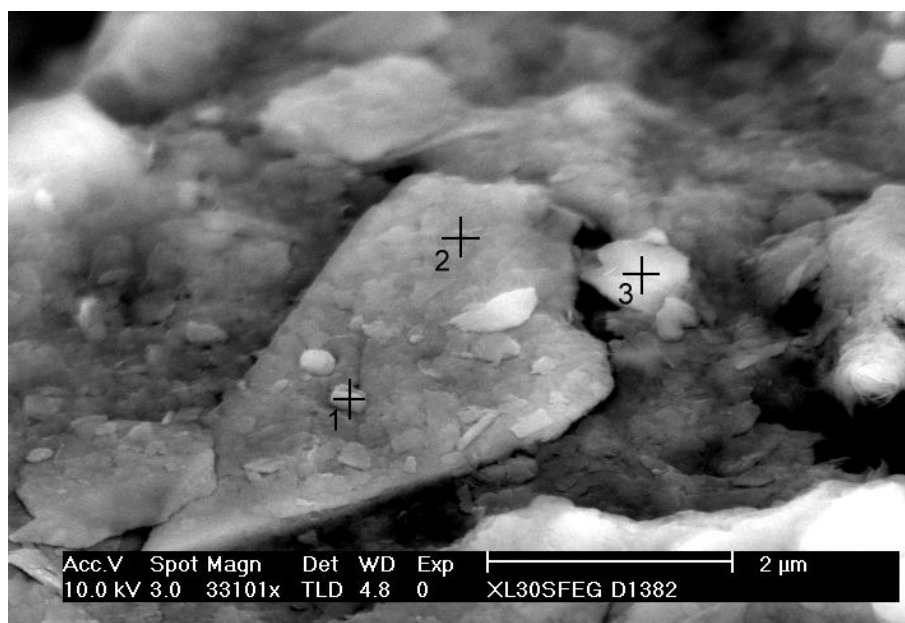


FIG. 12.4 – Image obtenue par microscopie électronique à balayage d'un minéral ferri-fère ; les différents points d'analyses par microsonde X sont numérotés et présentés dans le tableau 12.3.

TABL. 12.3 – Analyse chimique par microsonde X des points représentés par une croix et numérotés 1, 2 et 3 sur la figure 12.4.

Élément	point 1		point 2		point 3	
	% en poids	% en mole	% en poids	% en mole	% en poids	% en mole
C	2,43	4,09	3,91	6,21	3,43	5,50
O	56,34	71,07	59,42	70,87	59,53	71,75
Mg	2,68	2,23	1,38	1,09	2,35	1,87
Al	8,71	6,52	11,08	7,83	10,25	7,33
Si	14,65	10,53	16,43	11,16	14,65	10,06
K	0,58	0,30	1,27	0,62	0,81	0,40
Fe	14,60	5,27	6,51	2,22	8,97	3,10
total	100,00	99,99	100,00	100,00	100,00	100,01

non-ferromagnésiens avec et sans potassium et qui seraient donc respectivement une muscovite et une kaolinite.

Aucun oxyde de fer n'a été clairement mis en évidence par la microscopie électronique à balayage. Cela s'explique par les faibles concentrations, en absolu, mais aussi par la taille de ces minéraux. La microscopie électronique à balayage ne semble pas être la technique la plus adaptée pour une telle reconnaissance puisque la morphologie des particules n'est pas un critère de détermination satisfaisant.

Les seules phases ferrifères mises en évidence par la microsonde X sont soit des silicates, soit des particules trop petites pour être analysées individuellement.

CHAPITRE 13

Synthèse de la partie sur la minéralogie du sol

CETTE DEUXIÈME PARTIE traitant de la minéralogie, et particulièrement de la minéralogie des phases ferrifères, nous a permis de voir, à travers différentes techniques physiques, que le sol est un milieu très hétérogène caractérisé par une constante évolution et où les transformations sont omniprésentes.

En premier lieu, la couverture loessique allochtone a pu être bien caractérisée et définie parce qu'elle présente des différences notables surtout visibles par la diffraction de rayons X et à l'aide des mesures de la granulométrie et de la capacité d'échange cationique. Avec la spectrométrie Mössbauer, nous n'y avons pas décelé de phases ferrifères.

Ensuite, l'horizon limoneux d'altération de l'arène granitique peut être considéré comme une transition. L'hydromorphie s'y développe intensément puisque le niveau de la nappe fluctue principalement dans cet horizon. La spectrométrie Mössbauer *in situ* a été, ici, indispensable, irremplaçable, puisque nous avons pu observer la précipitation et les transformations de minéraux ferrifères appartenant indubitablement à la famille des rouilles vertes.

Les extractions sélectives nous ont renseignées sur la quantité de fer extractible par les réactifs CB et CBD. Les rouilles vertes étant particulièrement sensibles au CB, nous pouvons ainsi les caractériser et observer l'augmentation de leurs concentrations avec la profondeur et ce, jusqu'à l'arène réoxydée.

Mais le limon d'altération se découpe essentiellement en deux parties bien distinctes. La première présente des caractères plutôt rédoxique tandis que la seconde, plus en profondeur, est saturée toute l'année et possède donc des caractères réductiques très marqués. La quantité de fer extractible y est plus élevée et la capacité d'échange cationique montre des valeurs maximales. La microscopie électronique à balayage nous a permis d'observer l'altération des minéraux mais elle ne nous a pas renseigné sur la morphologie des rouilles vertes puisque nous n'avons pas réussi à les observer. Cela signifie qu'elles sont sûrement intimement liées aux minéraux argileux et qu'elles ne sont pas directement observable avec les techniques classiques.

Enfin, l'horizon le plus profond a montré un comportement particulier, par diffraction de rayons X, puisque la présence de lépidocrocite a été décelée de même que l'existence d'un minéral argileux dont le comportement est proche de celui d'une vermiculite hydroxy-alumineuse. La spectrométrie Mössbauer ne nous a pas renseigné ici puisque ces horizons étaient trop profonds et que notre dispositif n'atteignait pas cette profondeur. Cependant, jusqu'à un mètre, nous avons pu observer une régulière évolution des rouilles vertes, et plus précisément de leurs rapports $x = \text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{tot.}}$. Les rouilles vertes sont plus ferreuses, plus réductiques, en profondeur alors qu'elles sont plus ferriques, plus rédoxiques lorsque l'on se rapproche de la surface. Toutefois, à ces variations en fonction de la profondeur, se superpose des variations temporelles. À une profondeur donnée, la composition exacte des rouilles vertes peut changer en un laps de temps très court. Cela signifie que ces minéraux sont non seulement labile, puisqu'ils précipitent et se dissolvent rapidement, mais également qu'ils sont susceptibles de se transformer facilement et ce, sûrement en phase solide.

Enfin, la diffraction de rayons X nous a renseigné sur l'altération des minéraux au sein du profil. Dans l'arène granitique, les alternances de périodes d'oxydation, révélées par la lépidocrocite, et de phases de réduction, semble être un processus majeurs de l'altération des minéraux. En effet, dans les minéraux argileux, la réduction du fer puis son départ des réseaux cristallins, est un fait déjà reconnu dans l'évolution pédogénétique. Mais les minéraux analysés ici montrent, dans leur ensemble, une intense altération qui s'observe qualitativement sur les spectres de diffractions.

Cette partie minéralogique a confirmé l'importance du fer dans l'évolution des sols hydromorphes. Cependant, la géochimie du fer dans un tel milieu dépend également fortement de la solution du sol et pas seulement des phases minéralogiques. C'est pourquoi, dans la prochaine partie, nous allons étudier, d'une part, la phase aqueuse qui interagit avec la phase solide puis, d'autre part, les équilibres qui régissent ces interactions.

**TROISIÈME PARTIE :
GÉOCHIMIE DE LA SOLUTION
DU SOL**

CHAPITRE 14

Caractérisation géochimique de la solution du sol

L'HYDROMORPHIE est l'une des caractéristiques essentielles de notre site d'étude. Cependant, les processus d'oxydo-réduction qui se développent, ainsi que leurs conséquences, sont difficiles à mettre en évidence. Par exemple, nous verrons que la saturation en eau n'implique pas toujours l'anaérobiose.

Après avoir étudié la phase minéralogique dans la partie précédente, nous allons donc nous intéresser à la solution du sol. Pour cela, nous étudierons successivement le suivi piézométrique réalisé sur la nappe, les variations des paramètres physico-chimiques mesurés en continu par la sonde multiparamétrique (pH, pe, concentration en oxygène dissous, température, conductivité électrique) et enfin la dynamique temporelle de la composition chimique totale.

Enfin, une synthèse de ces résultats sera réalisée avant d'établir, dans la prochaine et dernière partie, les conditions d'équilibres qui règnent entre les minéraux et la solution du sol à partir des caractéristiques de chacun.

14.1 Le suivi piézométrique

Le piézomètre avait été installé à un mètre de distance des autres instruments (spectromètre Mössbauer, sonde multiparamétrique et dispositif de prélèvement). À partir de décembre 1998 jusqu'en juin 2000, le niveau piézométrique de la nappe a été mesuré manuellement à chaque fois que des prélèvements sur le terrain étaient réalisés. Les résultats sont présentés sur la figure 14.1. Les précipitations ont également été rappelées ici (barres verticales vers le bas) puisque nous verrons qu'elles sont intimement liées aux variations du niveau de la nappe.

La plupart des changements rapides¹ de la profondeur de la nappe sont étroite-

1. Il convient de préciser qu'ici, nous entendons par changements rapides des événements dont les durées sont de l'ordre de quelques jours. La sonde nous permet d'accéder à des mesures en continu mais il faut garder présent à l'esprit que les précipitations sont enregistrées tous les jours tandis que les mesures piézométriques, tout comme l'analyse totale des eaux du sol, ont un pas de

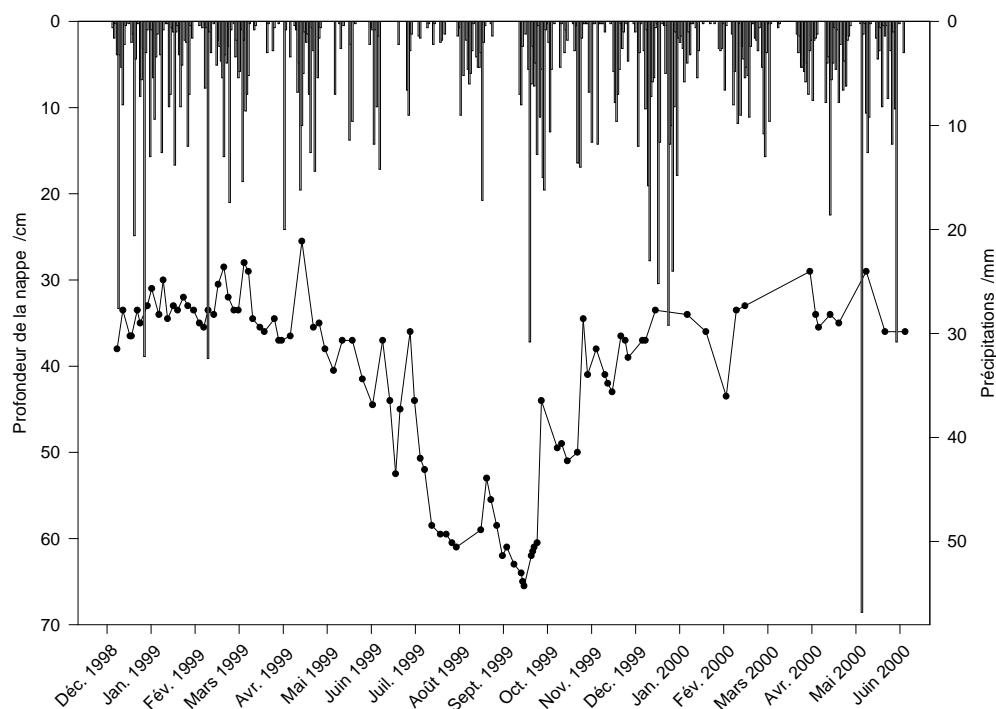


FIG. 14.1 – *Profondeur piézométrique de la nappe sur le site de Fougères (ligne pleine). Les précipitations journalières sont également reportées (échelle sur l'axe de droite).*

ment corrélés aux précipitations ainsi que, dans une moindre mesure, à leurs intensités (figure 2.5 page 29).

Toutefois, une tendance globale se dessine : le niveau de la nappe est au plus haut en mars–avril 1999 (environ à 30 cm de profondeur) et atteint son minimum pendant les mois de juillet, août et septembre 1999 (jusqu'à 67 cm de profondeur). Ensuite, le niveau de la nappe remonte jusqu'en juin 2000 tout en s'accordant avec les précipitations irrégulières.

Les fluctuations peuvent être rapides et importantes : entre le 6 et le 14 avril 1999, le niveau de la nappe est monté de 36,5 à 25,5 cm de profondeur ; entre les 24 et 27 septembre 1999, la profondeur de la nappe est passée de 60,5 à 44 cm suite à d'intenses précipitations ; ou encore du 22 et 26 octobre 1999, le niveau de la nappe est monté de 50 à 34,5 cm de profondeur.

Les précipitations ont un double rôle vis à vis de la recharge de la nappe : non seulement elles alimentent celle-ci et font donc varier sa hauteur piézométrique (aspect plutôt quantitatif), mais, en outre, elles transportent de nombreux éléments chimiques dissous ou/et sous forme particulaire (aspect qualitatif). Nous verrons, par la suite, que ces deux aspects sont importants indépendamment l'un de l'autre.

Si l'on replace ces variations du niveau de la nappe dans notre profil de sol *i.e.* temps très différents, généralement de plusieurs jours.

selon la profondeur, nous constatons que c'est essentiellement dans l'horizon limoneux rédoxique que s'effectue le battement de la nappe. Dans une moindre mesure, le limon réductique est, 2 à 3 mois par an au cours de l'été, en conditions non-saturées et donc susceptible de s'oxyder.

Dans sa partie supérieure, l'arène granitique est toujours complètement engorgée et réductique. Par contre, sa partie inférieure a été observée de nombreuses fois grâce à des sondages à la tarière jusqu'à deux mètres de profondeur et peut être défini par son caractère réoxydé évident². La variabilité de la profondeur d'apparition de la transition entre la partie inférieure complètement réoxydée et la partie supérieure très réductrice peut être reliée, en partie seulement, aux fluctuations du niveau de la nappe au cours des saisons hydrologiques. Cependant, nous n'avons pas suivi précisément et assez fréquemment dans le temps cette limite de réoxydation dans l'arène granitique. Nous ne pouvons donc pas affirmer qu'il existe une corrélation avec la hauteur de la nappe. Les seules observations réalisées montrent que cette limite est généralement plus profonde, jusqu'à 180 cm, pendant l'été lorsque la nappe est basse et moins profonde, jusqu'à 110 cm, en hiver, lorsque la nappe est plus proche de la surface.

Cela dit, un autre critère déterminant est la teneur en oxygène dissous des eaux de la nappe en profondeur. Et ce paramètre ne relie plus directement la hauteur de la nappe et la limite réduit/réoxydé dans l'arène.

En effet, lorsque les eaux ne circulent pas facilement dans le sol, elles sont peu renouvelées et l'oxygène dissous est consommé par les micro-organismes. Il se développe alors des phénomènes d'oxydo-réduction qui ont tendance à abaisser le potentiel d'oxydo-réduction.

En surface, jusqu'à environ un mètre de profondeur, c'est ce qui se produit dans notre sol. Par contre, plus en profondeur, l'arène granitique est un lieu plus propice à une bonne circulation des eaux et celles-ci ne stagnent pas et restent donc riches en oxygène dissous. En effet, il existe, en profondeur, un système de nappe en partie déconnecté du système de surface. C'est sans doute la raison pour laquelle un même matériau (ici, une arène granitique) peut avoir des caractéristiques, des états d'oxydo-réduction différents. Ces états sont variables dans le temps et l'espace et dépendent des conditions hydrologiques à l'échelle du bassin versant. Les précipitations sont à l'origine de la recharge de la nappe et elles entraînent indirectement une augmentation de la quantité d'oxygène dissous dans les eaux.

Il existe donc deux facteurs principaux responsables des fluctuations, en profondeur dans l'arène granitique, de la limite entre les zones réduites et réoxydées : la hauteur de la nappe et sa recharge en oxygène dissous. Ces deux facteurs sont eux-mêmes intimement dépendants du régime des précipitations en terme d'intensité et de quantité.

2. Couleur orangé typique de la lépidocrocite, également reconnue par diffraction de rayons X.

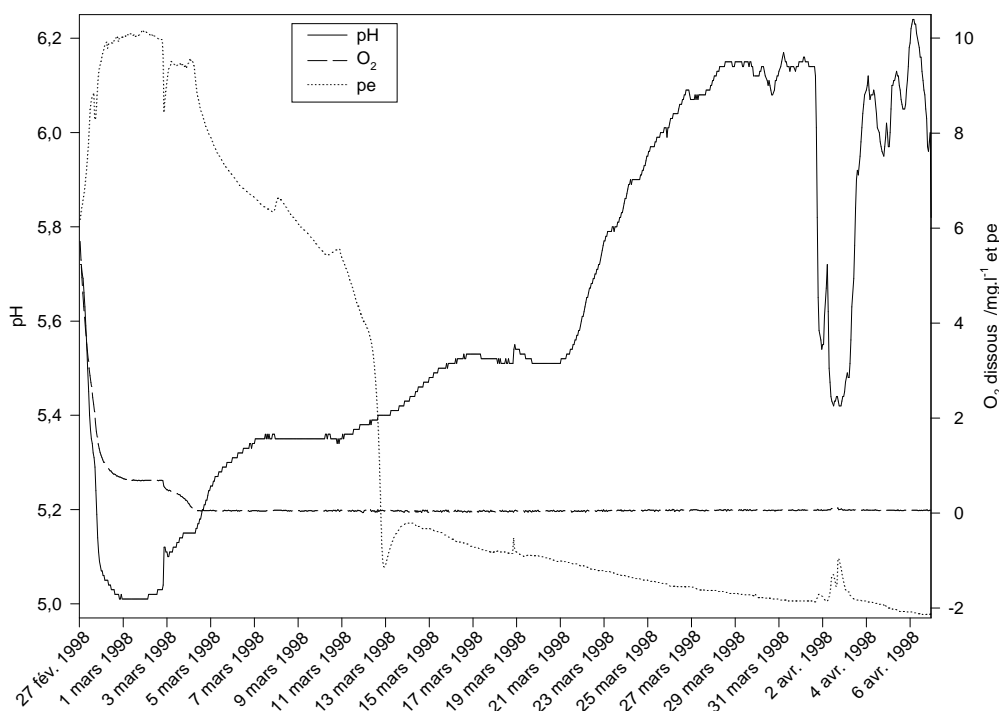


FIG. 14.2 – Équilibration des paramètres pe , pH et oxygène dissous au cours de la première installation test de faisabilité.

14.2 Les paramètres physico–chimiques

Les différents paramètres physico–chimiques sont enregistrés en continu dans la cellule de mesure à une profondeur d'environ 70 cm (*cf.* chapitre 3.1 page 31). Le 25 janvier 2000, aucun prélèvement n'a été effectué parce que l'eau contenue dans le tuyau souple de prélèvement avait gelé. De même, aux dates suivantes il n'y avait plus d'eau dans la cellule de mesure, la nappe étant trop basse : le 31 août 1999, les 3, 8, 13, 14 et 15 septembre 1999.

Toutefois, les électrodes ont continué à enregistrer leur signal bien que celui-ci n'ait pas forcément un sens puisqu'elles ne plongent pas toujours dans la solution du sol³. Dans le doute, nous avons conservé et utilisé toutes les données mesurées mais leurs interprétations doivent être prudentes et faites en connaissance de cause.

Après un premier exemple correspondant à la première installation test de la sonde que nous avons réalisée pour tester la faisabilité de ce dispositif sur le terrain, nous décrirons les différents paramètres physico–chimiques mesurés.

14.2.1 Première installation test

Pour la première fois le 27 février 1998, la sonde est installée sur le terrain avec son dispositif conçu spécialement. On peut voir sur la figure 14.2 que la première phase d'équilibration de différents paramètres est assez courte. La concentration en oxygène dissous diminue rapidement et régulièrement jusqu'à $0,5 \text{ mg.l}^{-1}$ tandis que le pH et le pe s'équilibrent à des valeurs respectivement de 5 et 10.

Le premier prélèvement dans la cellule de mesure est effectué le 3 mars. À cette date, on observe une légère perturbation affectant l'ensemble des paramètres du système. La concentration en oxygène dissous, qui commençait à se stabiliser autour de $0,5 \text{ mg.l}^{-1}$, recommence à chuter mais cette fois-ci jusqu'à des valeurs très proches de 0. Et dès cette valeur atteinte, le pH commence à augmenter et le pe à diminuer. C'est la seconde phase d'équilibration dans le milieu, celui-ci étant devenu complètement anoxique.

En effet, le prélèvement réalisé à ce moment là a permis de soustraire de la cellule de mesure l'oxygène de l'air qui était resté emprisonné lors de la mise en place.

Les perturbations du pH et du pe début avril correspondent aux premières pluies. Nous allons présenter succinctement ces premiers résultats avant de décrire et d'analyser l'ensemble des données acquises au cours de notre étude.

Après un mois de mars très sec, les premières pluies enregistrées au début du mois d'avril provoquent de rapides variations du pe et du pH. La figure 14.3 présente plus particulièrement cette période. Une baisse très sensible du pH se produit en même temps qu'une augmentation du pe. Ce dernier paramètre est toutefois plus sensible que le pH puisqu'il réagit et revient à sa valeur initiale bien plus rapidement. Deux autres événements pluvieux intenses le 7 et le 11 avril perturbent les mesures de pe et de pH mais leurs effets sont moindres puisqu'ils ne sont pas précédés d'une longue période sèche.

La conductivité électrique est également présentée sur la figure 14.3. Le comportement de ce paramètre est différent puisqu'au cours du premier épisode orageux, la conductivité de la solution du sol augmente pendant deux jours tandis que, par la suite, pour les autres événements pluvieux, elle diminue.

La première pluie est plus chargée en éléments dissous parce qu'elle mobilise et transporte avec elle les fines particules nées de l'altération et non déplacées depuis les dernières précipitations. Ensuite, on assiste plutôt à un simple phénomène de dilution par les eaux de pluie, le sol ayant été, au préalable, comme lessivé, nettoyé de ses éléments les plus facilement mobilisables.

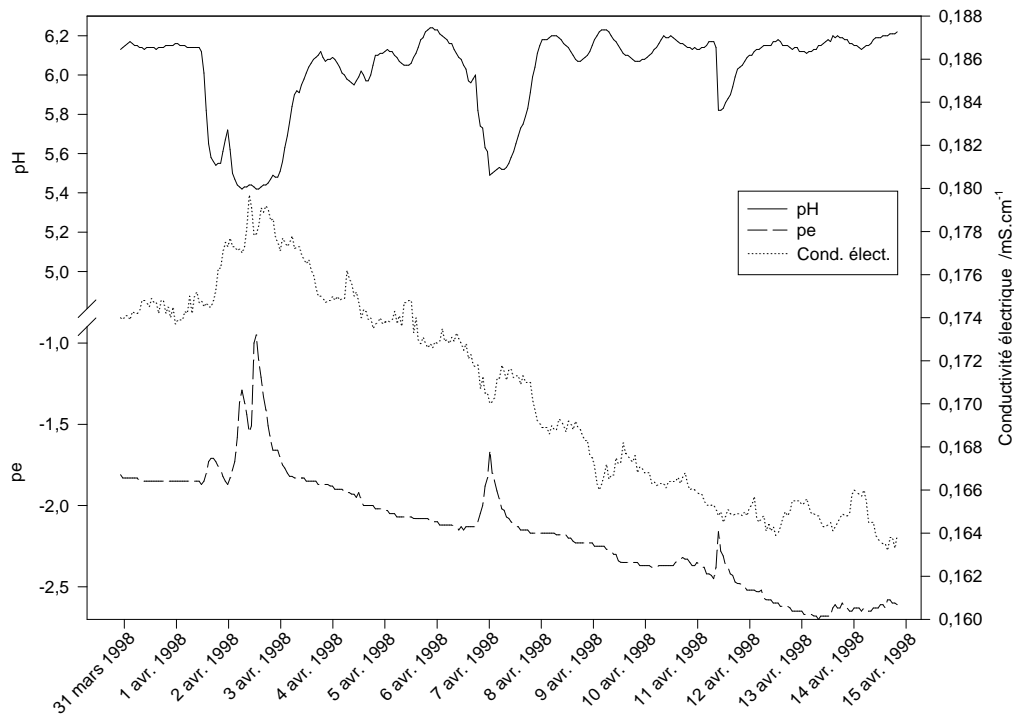


FIG. 14.3 – Influence des événements pluvieux sur les mesures de pH , de pe et de conductivité électrique au cours d'une période d'étude de seize jours.

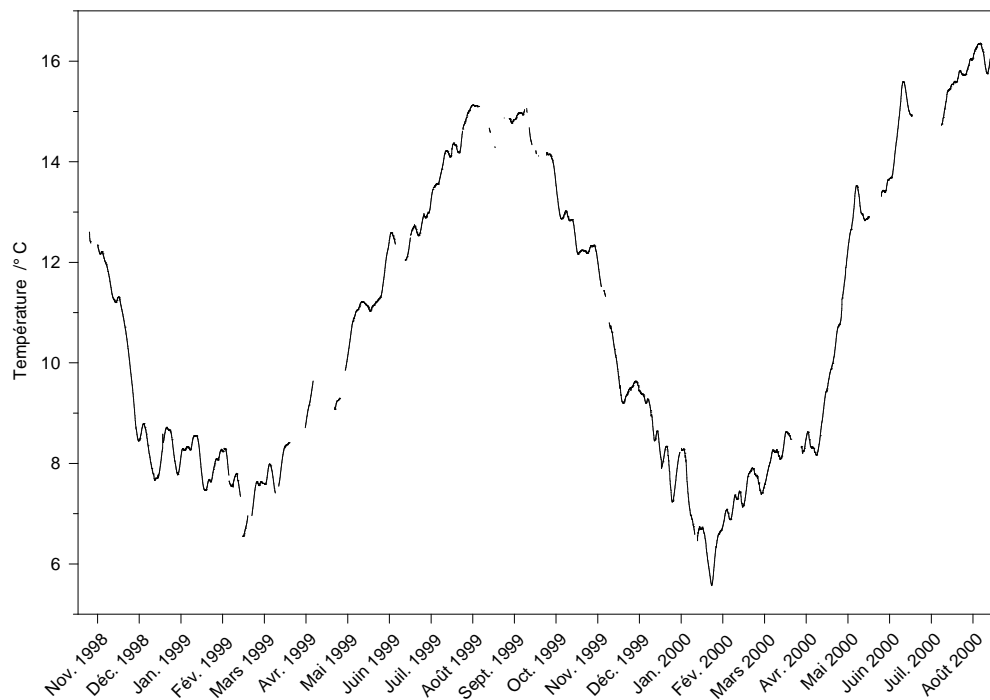


FIG. 14.4 – Températures mesurées par la sonde multiparamétrique sur les eaux libres de la nappe, à 70 cm de profondeur au cours de la période d'étude.

14.2.2 La température

Au cours des deux années de suivi, l'amplitude des températures est d'environ 10 °C . Les minimums sont en janvier–février tandis que les maximums sont plutôt autour du mois d'août. Ces valeurs sont peu décalées par rapport à celles enregistrées en surface (*cf.* figure 2.6 page 30).

Outre les variations saisonnières, des variations approximativement mensuelles semblent correspondre notamment aux phénomènes climatiques (dépressions, anticyclones, etc.).

Les mesures de la température sont suffisamment précises pour observer également des variations journalières ; la résolution de la figure 14.4 ne permet toutefois pas de les observer parfaitement bien. Un décalage d'environ deux heures est observé entre les extremums mesurés en surface et en profondeur ; cela caractérise la vitesse de propagation de l'onde thermique à travers les horizons pédologiques.

La température du sol et ses variations sont des facteurs importants de l'activité et du développement des racines et de la microflore. La température des précipitations ainsi que leurs volumes ou leurs intensités engendrent les principales modifications de ces facteurs.

14.2.3 Le pH

La figure 14.5 présente les variations des mesures de pH enregistrées par la sonde à 70 cm de profondeur au cours de la période d'étude. Les mesures sont toujours réalisées dans la cellule en profondeur, exactement au même endroit que les prélèvements ponctuels. Or, ces prélèvements induisent assez systématiquement de brusques modifications du pH parfois jusqu'à une demi-unité.

En effet, à ce moment là, on exerce une légère dépression dans la cellule de mesure et les eaux libres environnantes remplissent la cellule modifiant ponctuellement plusieurs paramètres physico-chimiques. Nous verrons que le pH n'est pas le seul paramètre qui change légèrement au cours de ces prélèvements. Cela nous permet d'ailleurs d'apprécier à quel point le système réagit vite ainsi que sa capacité à résorber la perturbation provoquée.

Au cours des périodes calmes, sans perturbations météorologiques, de légères variations nyctémérales du pH sont observables ; l'amplitude n'est que de 0,1 unité pH mais la formation de CO₂ au niveau de la rhizosphère et liée à la respiration peut en être la raison (Dommergues et Mangenot, 1970).

Jusqu'en décembre 1998, nous pouvons considérer que les mesures correspondent à une phase d'équilibration après l'ouverture du système pour installer la sonde multiparamétrique. Par la suite, on observe des variations de plusieurs types au cours des différentes périodes :

- les perturbations liées aux prélèvements que nous venons d'évoquer ;

3. Durant cette période, la cellule de mesure était vraiment à la limite du toit de la nappe ; certaines électrodes étant plus longues que d'autres, elles pouvaient se trouver toujours dans la solution mais pas les autres, à quelques centimètres près.

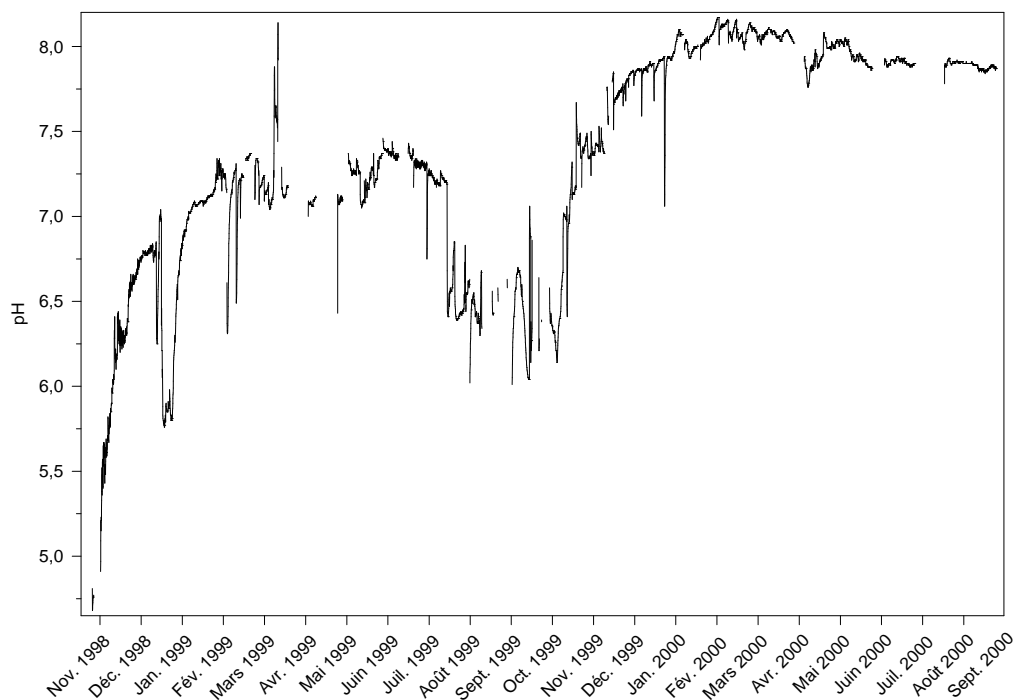


FIG. 14.5 – pH mesuré sur les eaux libres de la nappe par la sonde multiparamétrique, à 70 cm de profondeur, durant la période étudiée.

- des variations sur une durée de plusieurs semaines jusqu'à une unité pH et qui sont généralement liées à de forts épisodes pluvieux (par exemple en décembre 1998 ou décembre 1999).

Se surimposent à ces événements de courtes durées des variations d'amplitudes plus importantes : de fin 1998 à juillet 1999, le pH fluctue autour de 7,25. De juillet à octobre 1999, le pH reste voisin de 6,5. D'octobre à décembre 1999, il augmente jusqu'à 8 et se stabilise environ autour de cette valeur jusqu'en septembre 2000.

Les cycles saisonniers ne sont pas clairement distinguables dans la mesure où après l'été 1999, les valeurs de pH ne reviennent pas au même niveau qu'auparavant. Pour cette période estivale, les mesures de pH restent autour de 6,5 et il semble que ce soit fortement lié à la baisse du niveau de la nappe au même moment. Plusieurs raisons⁴ peuvent, d'ores et déjà, être avancées pour expliquer ces valeurs de pH différentes avant et après la période juillet–septembre 1999.

- Les conditions hydrologiques initiales au début de chacune de ces périodes ne seraient pas comparables. Ainsi, les valeurs élevées de pH à partir d'octobre 1999 résultent de la forte baisse du niveau de la nappe au cours de l'été 1999. Et pour des conditions différentes au cours de l'été 1998, nous n'observerions pas les mêmes conséquences.

4. Une dérive lente des capteurs est à exclure puisque le pH a été contrôlé régulièrement sur les prélèvements avec d'autres outils de mesures sur le terrain et nous n'avons pas observé de différences notables.

- Une autre hypothèse moins probable correspond à une surestimation des valeurs de pH ; la mauvaise circulation des eaux dans le sol pourrait en être responsable. En effet, certains prélèvements font chuter les mesures de pH de près d'une unité (par exemple le 23 décembre 1999). Cela prouve que les eaux environnantes sont légèrement plus acides. Le tissu utilisé pour éviter un colmatage rapide de la sonde pourrait, après un certain temps, freiner la circulation des eaux dans le sol et au sein de la cellule de mesure. Cependant, l'observation de variations nettes de l'ensemble des paramètres mesurés montre que le renouvellement est quand même satisfaisant.
- Enfin, on ne peut écarter une perturbation liée au matériau utilisé pour protéger le tube en PVC. Après un an dans le sol, celui-ci s'est peut-être altéré et induit des modifications physico-chimiques sur les eaux et le sol environnant. De même, le PVC lui-même peut éventuellement subir une altération après un séjour prolongé dans ce milieu agressif.

À partir du mois de janvier 2000, l'écosystème a été fortement modifié puisque la tempête de décembre 1999 a déraciné tous les arbres de la parcelle dans un rayon d'une cinquantaine de mètres autour du dispositif.

Parmi les conséquences à plus ou moins brève échéance, on retiendra que le régime hydrologique sera perturbé, les précipitations ne seront plus ralenties par la couverture des arbres, la composition chimique des eaux de pluies ne sera plus autant influencée par la végétation, l'humus va évoluer et se modifier, l'infiltration dans le sol sera différente, les prélèvements par les arbres s'arrêteront, etc.

La difficulté est, pour nous, de déterminer les influences, si elles existent, de toutes ces modifications sur les paramètres que nous suivons.

Les mesures du pH montrent clairement une dynamique qu'il est, toutefois, difficile d'expliquer. Même si ces valeurs ne montrent pas un cycle saisonnier, elles délimitent des périodes qui, elles, correspondent à des saisons marquées.

14.2.4 Le potentiel d'oxydo-réduction

Les variations du potentiel d'oxydo-réduction sont présentées sur la figure 14.6. Après une phase d'équilibration d'environ un mois jusqu'à des valeurs de -170 mV, on note de fortes et brusques augmentations jusqu'à 200 mV. Ces variations sont notamment liées aux précipitations qui apportent des eaux riches en oxygène dissous qui ne se sont pas encore équilibrées avec les conditions réductrices du sol.

Jusqu'au mois d'août 1999, le potentiel d'oxydo-réduction fluctue autour de -200 mV et les prélèvements réalisés dans la cellule de mesure provoquent systématiquement de légères et brusques modifications temporaires.

De fin juillet à fin septembre 1999, le milieu se réoxyde complètement ; les valeurs du potentiel d'oxydo-réduction augmentent jusqu'à 550 mV. C'est à ce moment là que la nappe atteint son niveau le plus bas et il est probable que le sol ne soit plus toujours saturé à cette profondeur.

D'octobre 1999 à septembre 2000, le potentiel se stabilise à des valeurs avoisinants

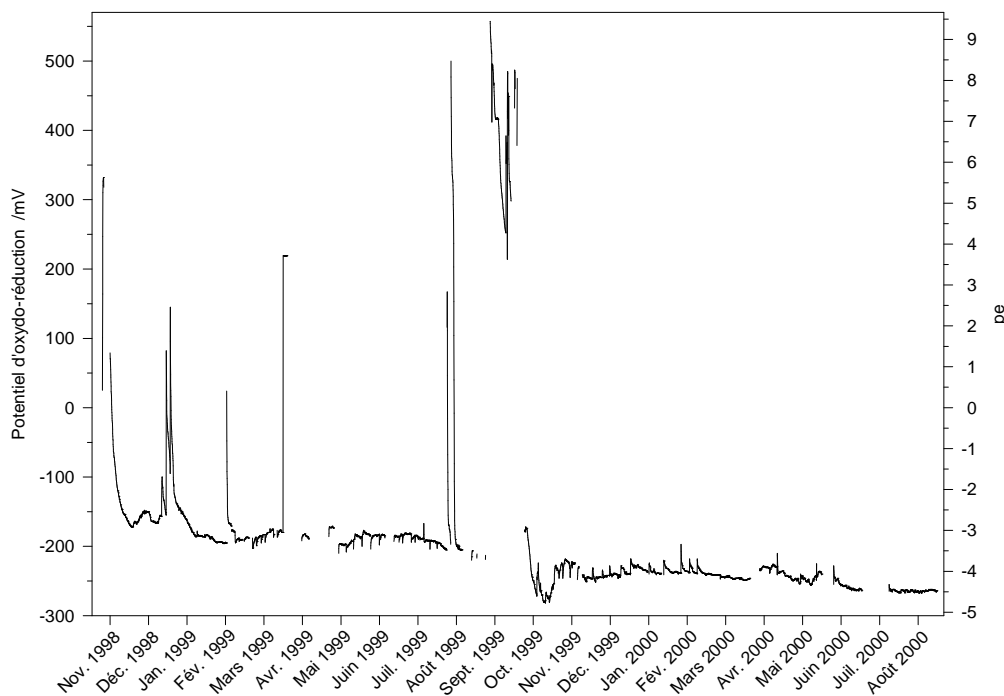


FIG. 14.6 – Potentiel d'oxydo-réduction mesuré sur les eaux libres de la nappe, à 70 cm de profondeur, par la sonde multiparamétrique durant la période d'étude.

-250 mV. On notera que, pour cette période, lorsque l'on réalise des prélèvements, le potentiel d'oxydo-réduction augmente légèrement contrairement à la période précédente où chaque prélèvement le faisait baisser. C'est à relier aux mesures de pH et éventuellement à une moins bonne circulation des eaux dans le sol et la cellule de mesure.

Synthétiquement, il apparaît que le potentiel d'oxydo-réduction est plus stable que le pH peut-être parce que le pouvoir tampon d'oxydo-réduction est particulièrement fort du fait des fortes concentrations en fer Fe^{2+} dans la solution du sol. Les perturbations liées aux événements pluvieux et aux prélèvements sont aisément décelables, de même que la période majeure de réoxydation. La valeur moyenne du potentiel d'oxydo-réduction se situe entre -200 et -250 mV excepté pendant la période de réoxydation du système au cours de l'été où il vaut environ entre 200 et 500 mV.

14.2.5 Les autres paramètres mesurés

L'oxygène dissous

Les mesures d'oxygène dissous ne seront pas présentées parce que leur intérêt est très limité. En effet, le milieu est tellement réducteur que très vite tout l'oxygène dissous est consommé et les valeurs restent analytiquement nulles (*cf.* figure 14.2

page 116).

Toutefois, certains pics peuvent être mis en évidence au cours d'événements pluvieux particulièrement forts ainsi que durant les phases de réoxydation du système. Dans ce dernier cas, les mesures deviennent rapidement erratiques et il est probable que le capteur ne soit alors plus dans la solution du sol.

La présence de sulfures dissous pose également problème parce que cela perturbe les mesures en empoisonnant l'électrode. Pour contourner ce problème, sans toutefois le résoudre, il aurait fallu nettoyer et changer régulièrement la membrane du capteur ; nous avons plutôt choisi d'intervenir le moins souvent possible sur la sonde multi-paramétrique afin d'éviter de perturber l'ensemble des mesures.

La conductivité électrique

Les valeurs s'échelonnent entre 0 et $0,3 \text{ mS.cm}^{-1}$. La valeur minimum 0 correspond aux périodes où la cellule de mesure n'est plus dans la nappe et où de l'air pénètre dans le système, *i.e.* au cours de l'été 1999 ; la valeur 0 dans l'air est utilisée pour l'étalonnage.

Les maximums correspondent à des flux d'éléments chimiques dissous véhiculés par les eaux de pluies qui se chargent dans les horizons du sol sus-jacent.

La cellule de conductivité électrique est rapidement encrassée par les fines particules d'argiles en suspension dans la solution du sol qui passent dans la cellule au travers du tissu de protection. Cela engendre au bout de quelques mois des perturbations. Celles-ci se traduisent par de brusques sauts, des changements de valeurs très rapides et des données erratiques ininterprétables.

De la même façon que pour le capteur d'oxygène dissous, il aurait fallu nettoyer régulièrement ce capteur en sortant la sonde de son tube en PVC. Nous avons préféré ne pas perturber l'ensemble des mesures dans le seul but de bénéficier de celles-ci. Par ailleurs, les mesures de pH et de p_e , bien plus importantes dans notre contexte, étaient, quant à elles, satisfaisantes.

14.3 La composition chimique

14.3.1 Les éléments majeurs

Le sodium

Les concentrations en sodium sont présentées sur la figure 14.7. Elles sont généralement voisines de $0,7 \text{ mmol.l}^{-1}$. Toutefois, deux valeurs sont exceptionnellement faibles ; elles correspondent aux prélèvements du 6 mai 1999 et du 9 juin 1999. À cette première date correspond un orage très violent (*cf.* figure 2.5 page 29) qui aurait donc entraîné une forte dilution de la solution du sol.

La seconde date correspond à un prélèvement réalisé après une semaine très pluvieuse (*cf.* figure 2.4 page 28) et un effet de dilution important n'est donc pas à

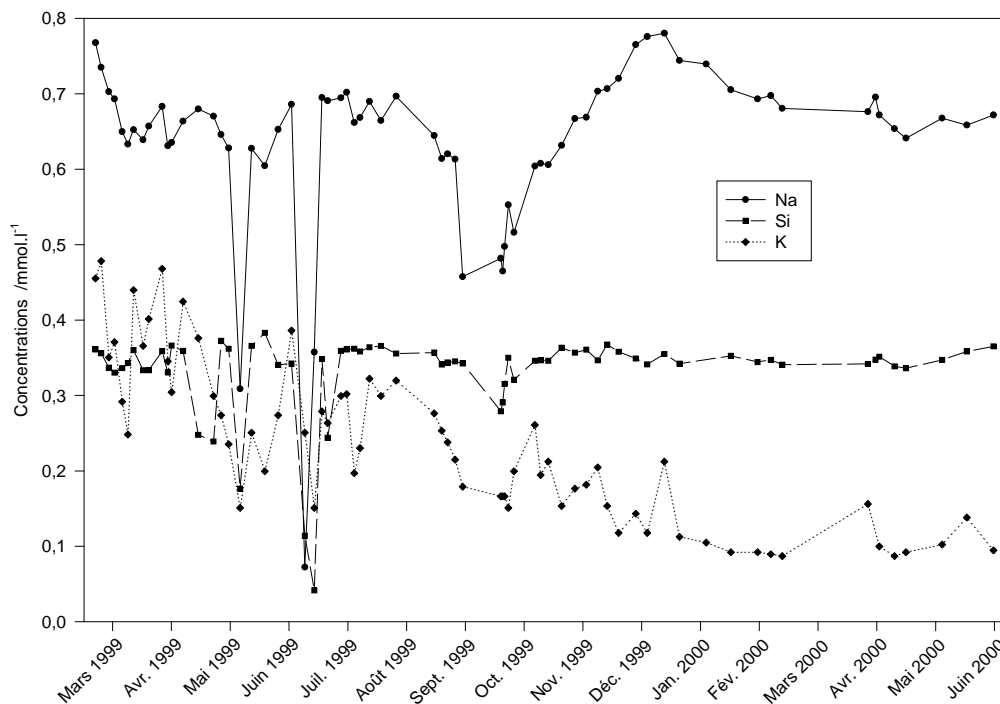


FIG. 14.7 – Concentrations en potassium, en sodium et en silicium des eaux de la nappe au cours du temps. Les prélèvements ont été effectués à 70 cm de profondeur dans la cellule de mesure de la sonde multiparamétrique.

exclure également.

Outre ces points extrêmes, les concentrations sont beaucoup plus faibles que la moyenne pendant l'été lorsque le niveau de la nappe atteint son minimum mais ensuite remontent progressivement durant l'automne pour atteindre finalement un maximum en décembre 1999 et décroître avant de se stabiliser entre 0,6 et 0,7 mmol.l^{-1} .

Le potassium

Il est difficile de déterminer une valeur moyenne pour les concentrations en potassium tant les fluctuations sont fréquentes (figure 14.7). Les concentrations sont plutôt comprises entre 0,2 et 0,5 mmol.l^{-1} de février à septembre 1999. Ensuite, elles oscillent entre 0,1 et 0,3 mmol.l^{-1} mais moins fortement qu'auparavant. Globalement, les concentrations suivent une pente négative monotone puisqu'elles s'échelonnent de 0,4 à 0,1 mmol.l^{-1} entre les mois de février 1999 et de juin 2000.

Le silicium

Les concentrations en silicium (figure 14.7) semblent être très constantes autour d'une valeur de 0,35 mmol.l^{-1} . De fortes baisses jusqu'à 0,18 mmol.l^{-1} sont

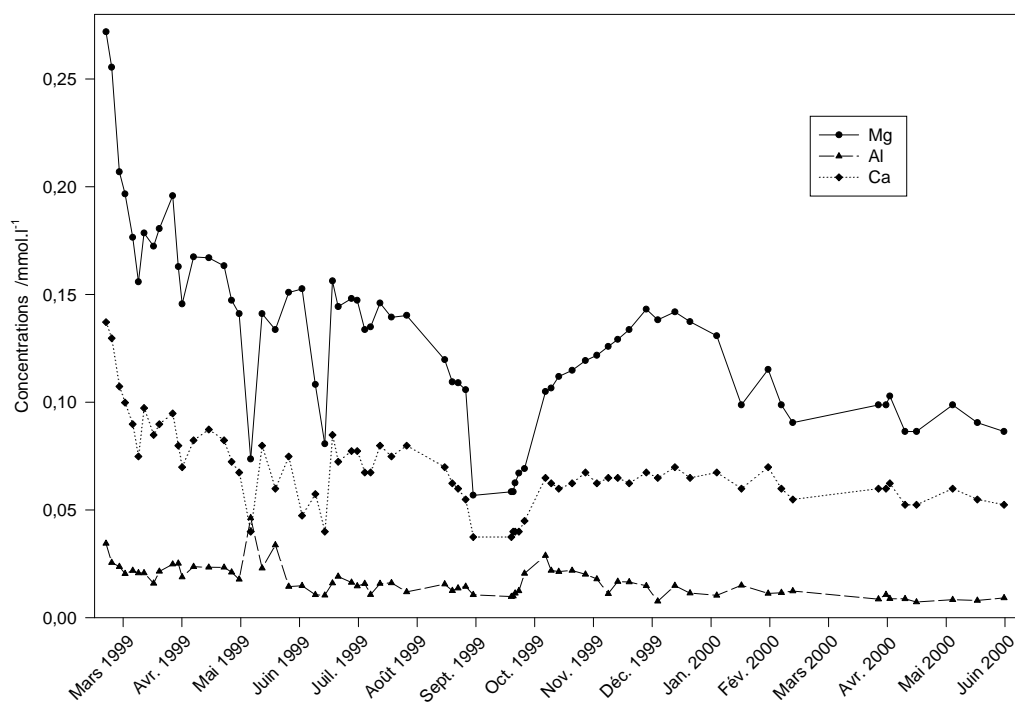


FIG. 14.8 – Concentrations en magnésium, en calcium et en aluminium des eaux de la nappe au cours du temps mesurées à partir de prélèvement réalisés à 70 cm de profondeur.

enregistrées au cours des mêmes événements climatiques que ceux présentés précédemment tandis qu'aucune mesure ne dépasse cette valeur plafond de $0,35 \text{ mmol.l}^{-1}$.

Le magnésium

Les concentrations en magnésium présentées sur la figure 14.8 montrent la même dynamique que pour le sodium *i.e.* des valeurs très inférieures à la moyenne lorsque le niveau de la nappe est bas et au cours des précipitations remarquables, (*cf.* figure 14.7). Les concentrations initiales sont supérieures à $0,25 \text{ mmol.l}^{-1}$, mais décroissent régulièrement et se stabiliser à des valeurs voisines de $0,1 \text{ mmol.l}^{-1}$.

Le calcium

Les concentrations en calcium (figure 14.8) sont comprises entre $0,05$ et $0,15 \text{ mmol.l}^{-1}$. Pour la période antérieure à septembre 1999, les concentrations sont assez variables avec des valeurs maximum moyennes d'environ $0,09 \text{ mmol.l}^{-1}$. Les événements pluvieux coïncident avec les baisses des concentrations mesurées. Après le mois de septembre 1999, les variations sont beaucoup moins importantes ; une valeur moyenne de $0,6$ à $0,7 \text{ mmol.l}^{-1}$ peut être proposée. La dynamique est très voisine de celle des autres éléments chimique alcalins et alcalino-terreux. Les concentrations

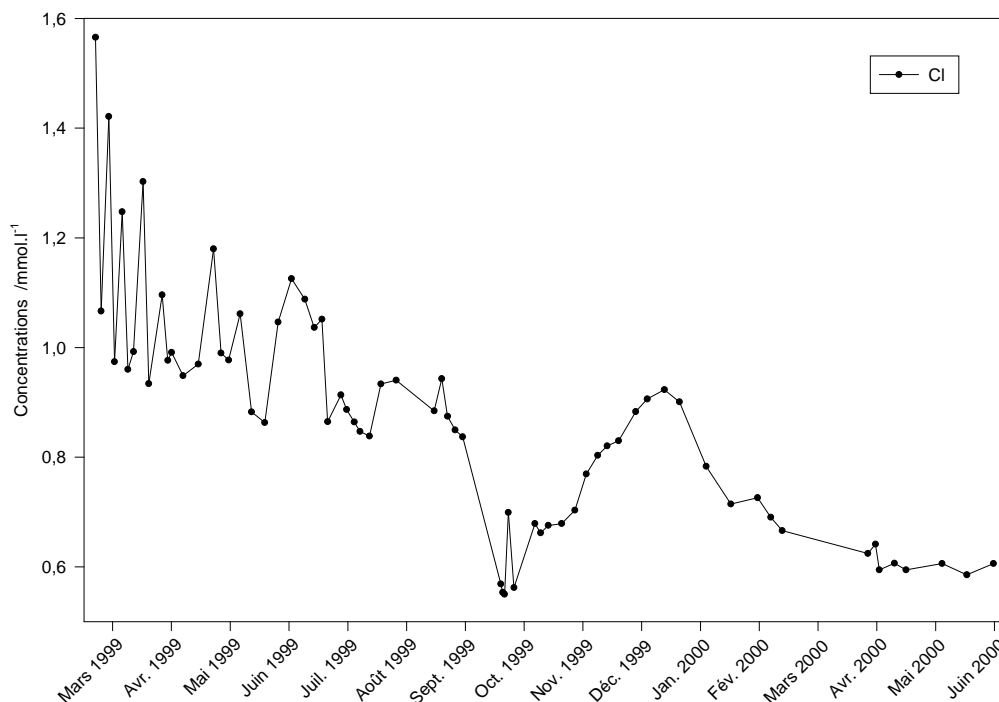


FIG. 14.9 – Concentration en chlorures des eaux de la nappe, à 70 cm de profondeur.

diminuent de façon constante et progressive sur l'ensemble de la période étudiée, excepté pour le sodium.

L'aluminium

Le comportement de l'aluminium présenté sur la figure 14.8 est un peu particulier. Les concentrations sont généralement comprises entre 0,01 et 0,03 mmol.l⁻¹ sauf au cours des événements pluvieux où, contrairement à la majorité des autres éléments déjà présentés, les valeurs augmentent pour atteindre jusqu'à 0,05 mmol.l⁻¹. Les fluctuations des concentrations ne sont, en réalité, pas moins marquées⁵. Les concentrations diminuent également progressivement sur l'ensemble de l'étude.

Le chlorure

Les ions chlorures sont les seuls anions pour lesquels les concentrations sont suffisamment importantes pour les ranger parmi les éléments majeurs (figure 14.9). C'est intéressant parce que cela signifie que le comportement des chlorures est voisin du comportement moyen de l'ensemble des cations de la solution du sol puisque l'électroneutralité est conservée dans les eaux.

Jusqu'au mois d'août 1999, les concentrations moyennes sont voisines de 1 mmol.l⁻¹ avec toutefois d'importants écarts temporaires surtout au début de cette période ;

5. Effet de l'échelle utilisée, les valeurs étant plus faibles.

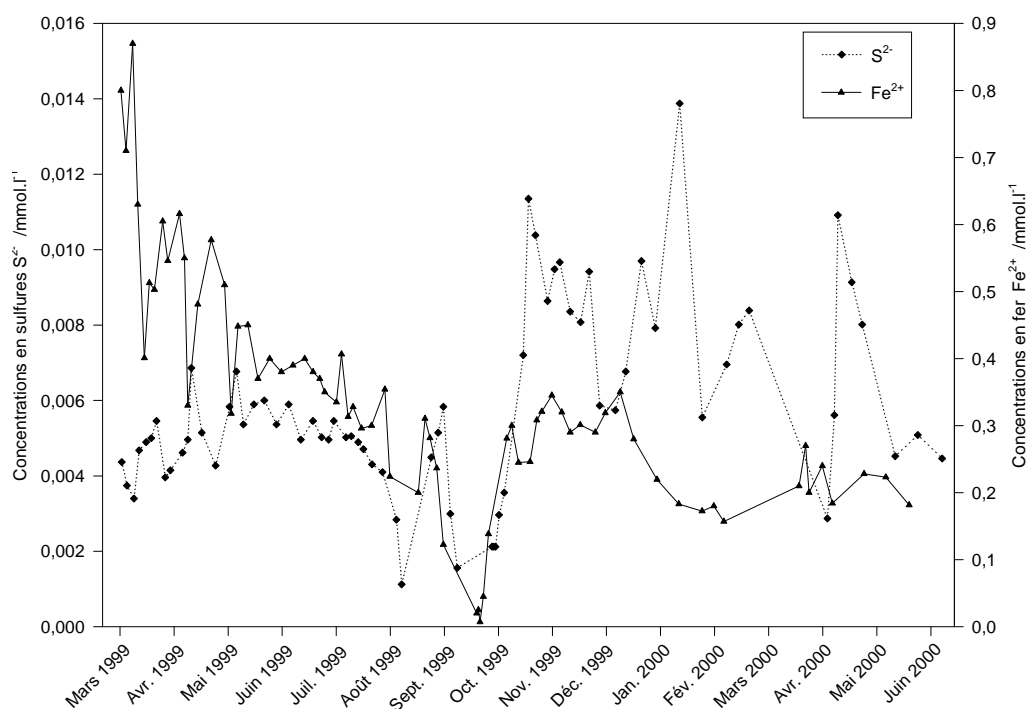


FIG. 14.10 – Concentration des eaux de la nappe en fer et en sulfures solubles, à 70 cm de profondeur, pendant la période étudiée allant de la fin février 1999 jusqu'à début juin 2000.

les variations du niveau de la nappe ainsi que les précipitations peuvent en être la cause.

Durant les mois de septembre et d'octobre 1999, lorsque le niveau de la nappe est bas, les concentrations chutent et valent environ 0,6 à 0,7 mmol.l⁻¹. Elles remontent ensuite au cours l'automne suivant une dynamique identique à celle des autres éléments pour atteindre jusqu'à 1 mmol.l⁻¹ en décembre 1999.

À partir de janvier 2000, les concentrations recommencent à diminuer progressivement jusqu'à des valeurs de 0,6 mmol.l⁻¹. Cela correspond à la dynamique générale observée pour le sodium et le magnésium notamment.

14.3.2 Les mesures de fer et de sulfures

Les mesures des concentrations de fer et de sulfures ont été réunies sur la figure 14.10 parce que ces deux éléments sont présent simultanément en conditions réductrices. De plus, ces deux éléments sont impliqués dans des processus d'oxydo-réduction. Nous discuterons dans la prochaine section des concentrations en sulfate et en nitrate, éléments chimiques présent, quant à eux, plutôt en conditions oxydantes. Ces concentrations, elles aussi, sont susceptibles d'être directement concernées par des phénomènes d'oxydo-réduction.

Les concentrations en fer sont mesurées *in situ* par colorimétrie après complexa-

tion avec du DPKBH (*cf.* chapitre 3.2 page 34). Cette méthode nous donne accès au fer soluble sous forme Fe^{2+} .

Les concentrations en fer ainsi mesurées dans les eaux du sol de Fougères sont très fortes puisque, au cours du mois de mars 1999, elles atteignaient plus de $0,85 \text{ mmol.l}^{-1}$. Pendant les mois de mars et d'avril 1999, à trois reprises, on peut mettre en évidence un effet de dilution par les précipitations comme pour la plupart des autres éléments chimiques. Ensuite, les concentrations diminuent de la même façon que le niveau de la nappe jusqu'à atteindre des valeurs extrêmement faibles ($0,007 \text{ mmol.l}^{-1}$, soit cent fois moins qu'en mars) à la fin du mois de septembre lorsque la nappe est à son plus bas niveau.

Les concentrations remontent à l'automne et continuent à fluctuer au gré du niveau de la nappe et du régime des précipitations mais dans une gamme de valeurs comprises entre $0,15$ et $0,35 \text{ mmol.l}^{-1}$.

Les concentrations en sulfures sont obtenues *in situ* par colorimétrie avec la méthode au bleu de méthylène. Ce sont les sulfures dissous totaux qui sont mesurés donc principalement les formes H_2S , HS^- et S^{2-} .

Sur la figure 14.10, on observe que les trois événements pluvieux importants des mois de mars et d'avril 1999 sont corrélés avec l'augmentation des concentrations en sulfures; celles-ci restent toutefois faibles puisque comprises entre $0,003$ et $0,007 \text{ mmol.l}^{-1}$. Dès la fin du mois d'août, lorsque la nappe atteint 60 cm de profondeur, les concentrations deviennent très faibles. Néanmoins, la dynamique semble différente de celle du fer à cette même période.

Ensuite, à partir de la fin du mois d'octobre, les concentrations augmentent et restent plus fortes qu'auparavant puisqu'elles sont comprises généralement entre $0,006$ et $0,014 \text{ mmol.l}^{-1}$. Les écarts que l'on observe sont également beaucoup plus importants et il est difficile de les relier aux variations hydro-géochimiques. La concentration mesurée le 7 janvier 2000 est la plus forte de toutes; aucune autre mesure ne montre quelque chose de particulier. Le seul événement marquant est la tempête qui a sévi à la fin du mois de décembre 1999.

14.3.3 Les éléments mineurs

Les nitrates

La figure 14.11 présente les concentrations en nitrate mesurées par chromatographie ionique⁶. Le premier pic correspond à un événement pluvieux; cependant, pour les autres déjà remarqués et qui se suivent, nous n'observons aucun pics mesurable. Au cours des mois de septembre et d'octobre 1999, les concentrations sont les plus importantes enregistrées mais n'atteignent pas $0,1 \text{ mmol.l}^{-1}$. C'est à ce moment que la nappe est à son niveau le plus bas. Le prélèvement du 20 septembre fait suite aux premières pluies qui précèdent la remontée du niveau de la nappe. On notera que les concentrations en fer et en sulfures sont alors minimales à ce moment là.

Tous les pics correspondent soit à des précipitations particulièrement intenses comme

6. Le seuil de détection pour nos mesures est de $0,0045 \text{ mmol.l}^{-1}$ pour les nitrates.

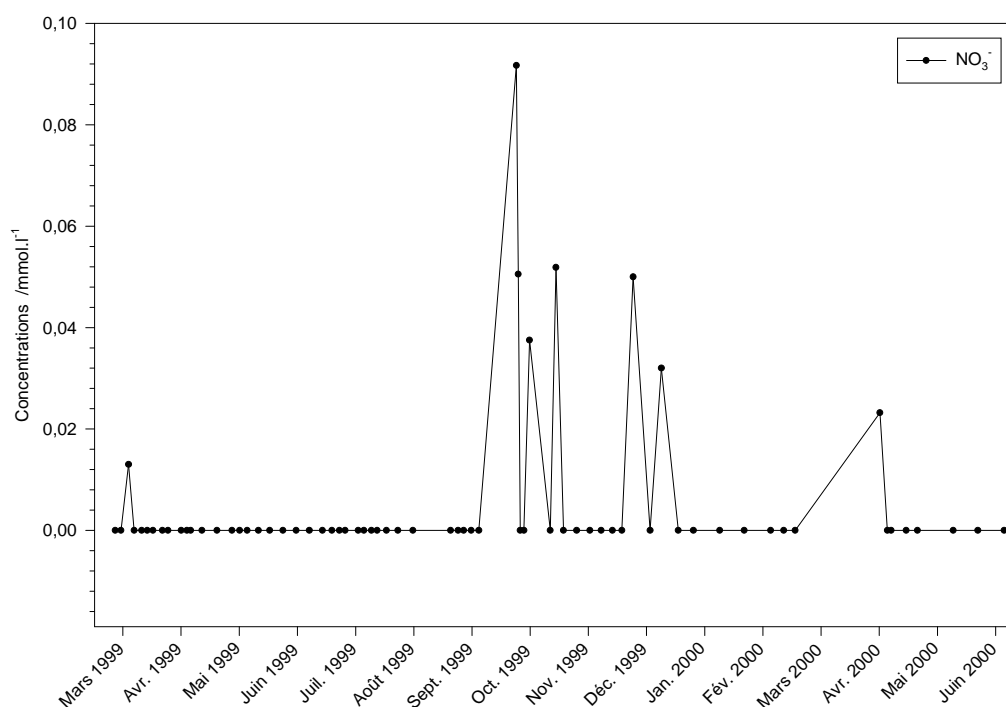


FIG. 14.11 – Concentrations en nitrates des eaux de la nappe mesurées au cours du temps à partir de prélèvement réalisés à 70 cm de profondeur.

ce fut le cas pendant les mois d'octobre et de novembre 1999, soit à des précipitations qui font suite à une longue période sèche comme à la fin du mois de mars 2000. L'aspect très découpé de la courbe de la figure 14.11 s'interprète comme une durée d'existence très brève pour cet anion dans les eaux du sol puisque son apparition est liée uniquement aux événements climatiques.

Les sulfates

Les concentrations en sulfates mesurées au laboratoire⁷ sont faibles puisqu'elles valent, au plus, 0,06 mmol.l⁻¹. De la même façon que pour les nitrates, l'existence de cette forme en solution dans les eaux du sol est brève puisque plus d'une fois sur deux les concentrations sont inférieures au seuil de détection.

On notera la présence et la persistance de fortes concentrations de sulfates au cours des mois d'août et septembre, toujours lorsque la nappe est à son niveau le plus bas. De plus, après cette période, les pics de sulfates sont plus nombreux qu'auparavant et atteignent systématiquement des valeurs limites avoisinant 0,02 à 0,03 mmol.l⁻¹.

7. Par chromatographie ionique et pour nos mesures, le seuil de détection est de 0,004 mmol.l⁻¹ pour les sulfates.

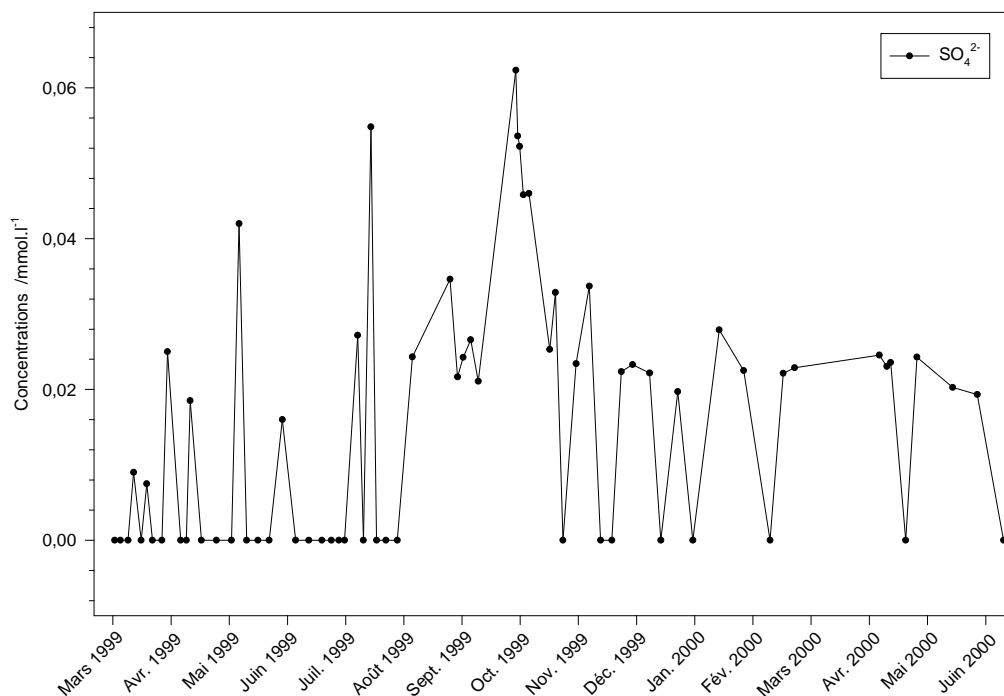
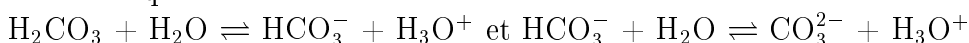


FIG. 14.12 – Concentrations en sulfates des eaux de la nappe mesurées au cours du temps à partir de prélèvements réalisés à 70 cm de profondeur.

Les alcalinités carbonatées et non-carbonatées

L'alcalinité carbonatée est due aux espèces HCO_3^- et CO_3^{2-} qui sont normalement en équilibre selon les réactions suivantes :



La figure 14.13 présente ces concentrations qui sont très faibles du début de l'étude jusqu'au mois de juin 1999, excepté le 19 mars ($0,0003 \text{ mmol.l}^{-1}$). Les valeurs oscillent entre 0 et $0,00015 \text{ mmol.l}^{-1}$ puis, à partir du mois de juin 1999, de $0,0001$ à $0,0006 \text{ mmol.l}^{-1}$.

La variabilité est très forte mais s'explique par les faibles concentrations mesurées. Cela est normal étant donné que nous ne sommes pas dans un contexte calcaire et que les eaux sont prélevées en profondeur. Néanmoins, on décèle parfois une dynamique identique à celle mis en évidence pour les éléments majeurs et qui serait donc déterminée par les conditions hydrologiques et climatiques.

L'alcalinité non-carbonatée est due à des espèces chimiques possédant des propriétés basiques telles que les ions métalliques hydroxylés ou les anions d'acides organiques. Le comportement de ces formes est présenté dans la figure 14.13. Au cours des mois de mars à juin 1999, les concentrations sont fortes ; elles sont comprises entre $0,0003$ et $0,0008 \text{ mmol.l}^{-1}$. Les mesures réalisées sur les échantillons prélevés le 19 mars 1999 font exception puisque, alors que l'alcalinité carbonatée est particulièrement importante, l'alcalinité non-carbonatée est très faible ($0,00007$

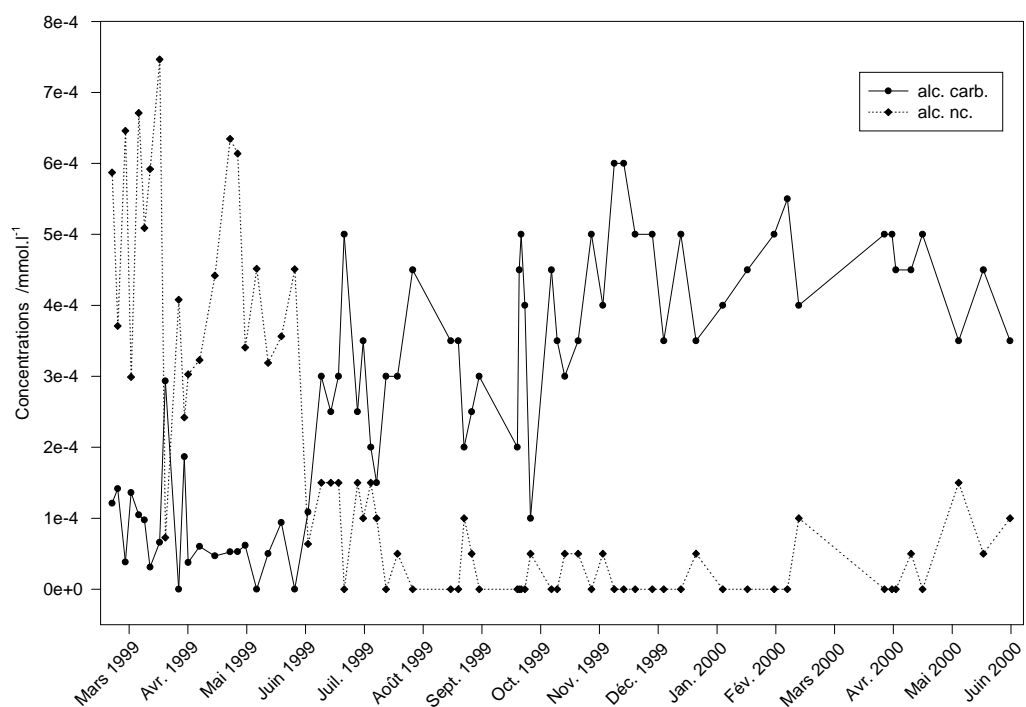


FIG. 14.13 – Alcalinités carbonatées et non-carbonatées des eaux de la nappe mesurées au cours du temps à partir de prélèvements réalisés à 70 cm de profondeur.

mmol.l⁻¹). Ensuite, elle diminue progressivement jusqu'à atteindre des valeurs régulièrement nulles ou inférieures à 0,00005 mmol.l⁻¹. À partir du mois de février 2000, les concentrations semblent augmenter de nouveau jusqu'à la fin de l'étude.

CHAPITRE 15

Synthèse des données géochimiques acquises à Fougères

15.1 Rappel des données du problème

LES MESURES RÉALISÉES OU UTILISÉES DANS CETTE PARTIE traitant de la géochimie de la solution du sol n'ont pas toutes un pas de temps identique :

- la sonde multiparamétrique enregistre quasiment en continu le pH, le Eh, la conductivité électrique, la quantité d'oxygène dissous et la température ;
- les mesures climatiques concernant les volumes des précipitations et leurs intensités sont journalières ;
- les relevés piézométriques et les analyses de la composition chimique ont un pas de temps variable de quelques jours, généralement bi-hebdomadaire.

Cependant, toutes les analyses et les mesures concernant la solution du sol proviennent précisément de la cellule placée à environ 70 cm de profondeur et le suivi au cours du temps est fort de cette contrainte.

La description des caractéristiques de notre sol (*cf.* chapitre 2.2.1 page 22) nous a permis d'observer de nombreuses racines jusqu'à une profondeur d'environ 50 cm. Normalement, nous ne devrions donc pas observer directement l'effet du prélèvement racinaire sur le chimisme des eaux¹.

Toutefois, à cette profondeur, nous observerons l'effet de l'infiltration des eaux de pluies et trois processus fondamentaux seront plus attentivement utilisés pour décrire l'évolution de la composition chimique des eaux. Il s'agit de l'altération hydrolytique des constituants du sol, des processus d'oxydo-réduction et des phénomènes hydrologiques et climatiques.

D'ores et déjà nous pouvons définir trois périodes bien distinctes pendant la

1. La composition chimique des eaux qui percolent à travers les horizons organiques et rhizosphériques sera toutefois modifiée par l'activité biologique existant dans ces horizons avant d'atteindre la profondeur de 70 cm.

durée de notre étude :

- d’octobre 1998 à fin juin 1999 ;
- de juillet 1999 à fin septembre 1999 ;
- d’octobre 1999 à septembre 2000.

La définition de ces trois périodes se fonde sur les variations du niveau de la nappe ainsi que sur le régime des précipitations. Ces deux facteurs sont primordiaux puisqu’ils conditionnent fortement le comportement géochimique de la solution du sol. La figure 15.1 présente les concentrations des éléments chimiques en fonction de la profondeur de la nappe. Ce mode de représentation, indépendant du temps, permet de voir clairement que certains éléments ont une répartition, dans les graphiques, identique.

Pour le fer, les concentrations les plus fortes correspondent aux périodes où le niveau de la nappe est au plus haut ; inversement, lorsque la nappe est au plus bas, les concentrations sont les plus faibles.

Les sulfures décrivent ces mêmes variations alors que les nitrates et les sulfates montrent un comportement inverse.

Pour ces trois éléments, il se dégage donc des relations intimes ; par la suite, nous verrons que les processus d’oxydo-réduction expliquent ces dynamiques.

Les ions calcium et magnésium se comportent de façon très similaire entre eux et pareillement que le fer avec la profondeur.

Pour le silicium et le sodium, les concentrations sont maximales quelle que soit la profondeur mais présentent parfois des valeurs plus faibles. Cela rejoint les comportements décrits individuellement pour chacun de ces éléments.

L’intérêt de cette représentation est, principalement, de montrer l’importance des variations du niveau de la nappe et ainsi de justifier l’utilisation de ce critère pour définir et découper en trois saisons la période d’étude.

15.2 Les résultats des différentes saisons d’étude

15.2.1 Première période : d’octobre 1998 à fin juin 1999

Le niveau piézométrique de la nappe fluctue entre 30 et 40 cm de profondeur. Quatre événements pluvieux majeurs² affectent, par effet de dilution, les concentrations des éléments chimiques suivants, classés par ordre décroissant d’importance : le sodium, le magnésium, le calcium, le potassium. Le fer et le silicium ne sont pas systématiquement dilués tandis que l’aluminium montre plutôt une tendance à la concentration.

✓ *Les processus d’oxydo-réduction* : les valeurs moyennes du pH et du potentiel d’oxydo-réduction, après leur période d’équilibration, sont voisines, respectivement,

2. Ils correspondent aux prélèvements des 8 et 31 mars 1999, du 6 mai 1999 et des 9 et 14 juin 1999, ces deux derniers étant difficilement dissociables.

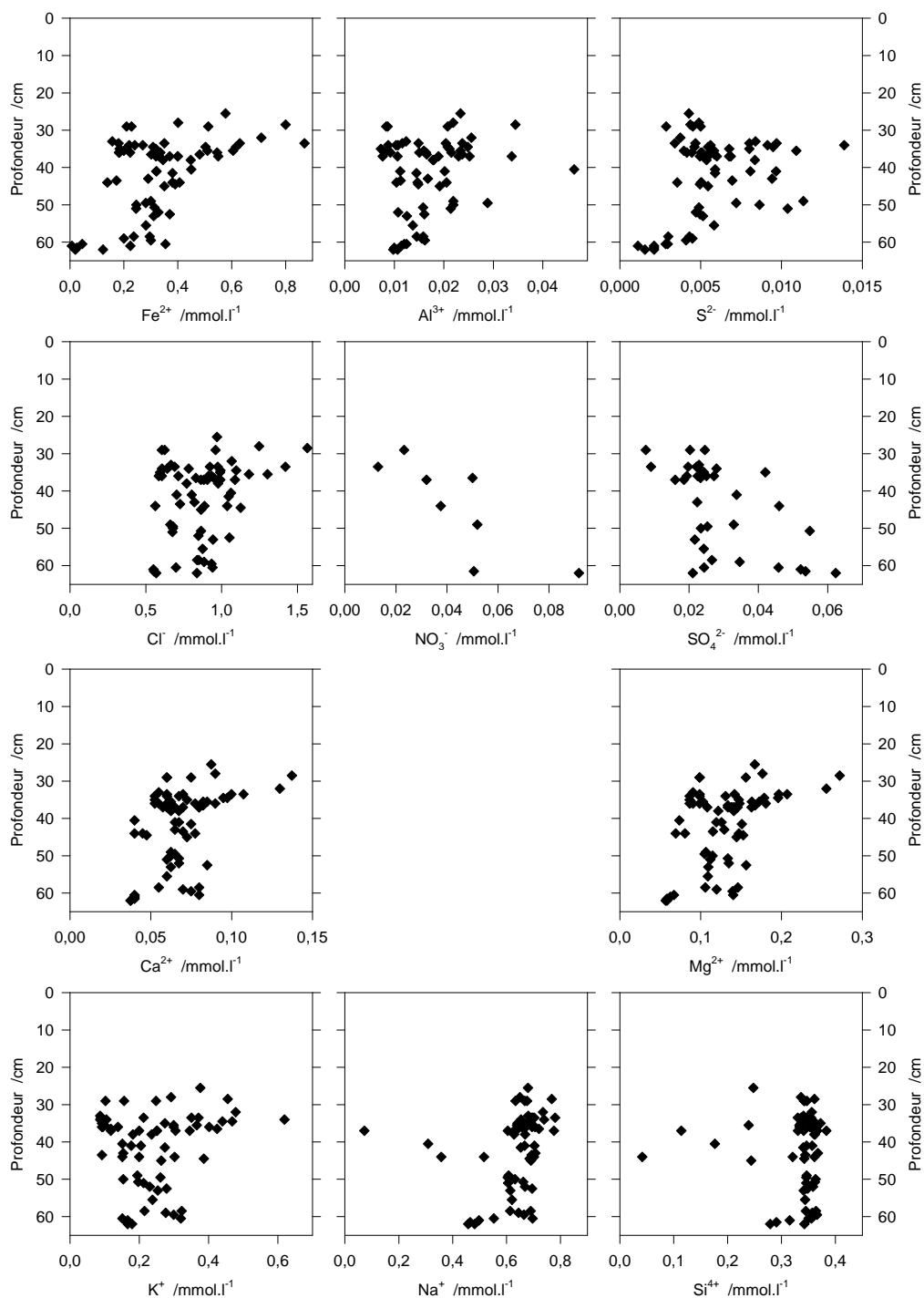


FIG. 15.1 – Concentrations, en mmol.l^{-1} , des éléments majeurs de la solution du sol prélevée à 70 cm dans la cellule de mesure en fonction de la profondeur de la nappe.

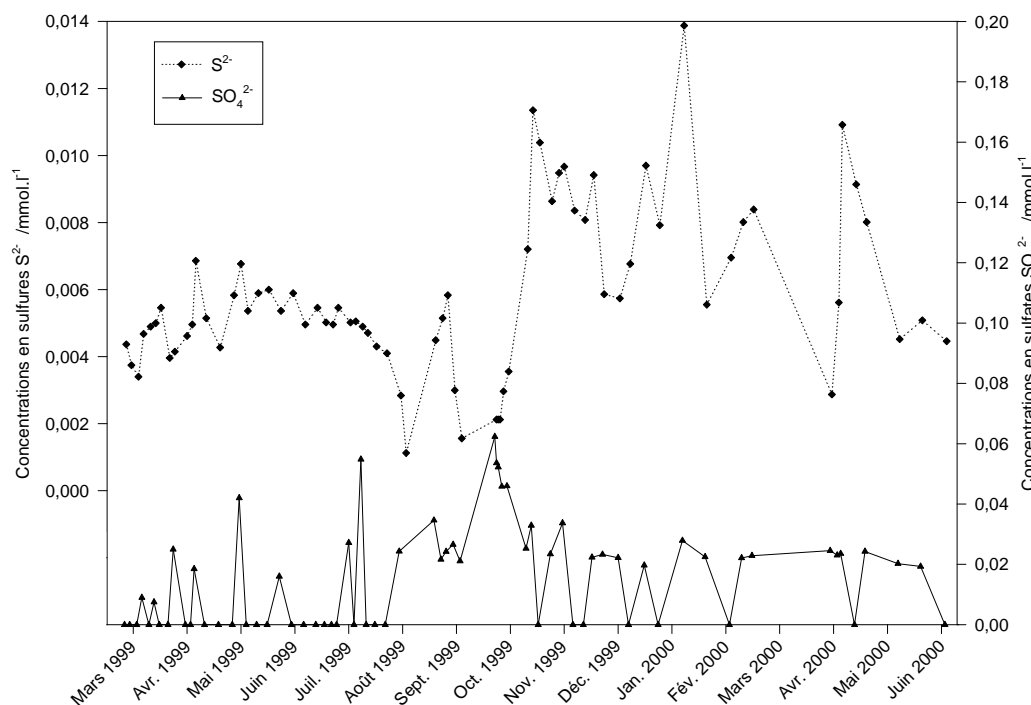


FIG. 15.2 – Concentrations en sulfates et en sulfures au cours de la période d'étude.

de 7,25 et -200 mV mais sont toujours systématiquement perturbées par les précipitations intenses.

Les concentrations en nitrates restent constamment nulles ce qui signifie que les apports sont inférieurs aux pertes par l'assimilation ou par la dénitrification qui peut s'opérer parfaitement ; les nitrates sont l'un des premiers accepteurs finaux d'électrons dans la séquence classique des processus d'oxydo-réduction dans les sols. De plus, malgré la présence attestée *in situ* par spectrométrie Mössbauer de rouilles vertes, comme nous sommes à pH supérieurs à 7, la présence de ces espèces ne modifie pas l'ordre de la séquence d'oxydo-réduction (Hansen et al., 1996 ; Trolard et Bourrié, 1999 ; Hansen et al., 2001).

Les concentrations en sulfates présentent de nombreux pics dont les plus importants sont parfois corrélés avec une augmentation des sulfures (figure 15.2). Les ions sulfates seraient donc apportés lors des fortes pluies puis réduits en sulfures en profondeur puisque nous sommes dans un milieu déjà très réducteur. Toutefois, le suivi n'est pas suffisamment précis pour discuter la cinétique de ce processus³. La présence de sulfures ne s'explique pas seulement par la réduction des sulfates apportés par les précipitations dans un milieu réducteur puisqu'il existe des concentrations importantes même en dehors de ces événements et durant toute l'année. Le phénomène de sulfato-réduction dans la nappe est donc un processus pérenne et les apports de sulfates par les pluies ne font que perturber une dynamique qui n'est pas

3. Il aurait fallu suivre les concentrations des sulfates et des sulfures dans les eaux de pluies puis en fonction de la profondeur ainsi qu'avec un pas de temps beaucoup plus fin.

contrôlée simplement par les précipitations.

✓ *Les processus biologiques* : au printemps, sur les derniers mois de cette période, la légère baisse des concentrations de plusieurs éléments chimiques indispensables au monde vivant (le magnésium, le calcium et le potassium principalement) peut être attribuée à la reprise de l'activité biologique. En effet, à l'interface sol-rhizosphère, il se réalise des échanges entre d'une part les protons libérés par les racines et d'autre part, les éléments nutritifs libérés par la solution du sol. Cependant, le pH ne diminue légèrement qu'à partir de la fin du mois de mai. Soit cette baisse du pH existe plus précocement mais est cachée par un autre processus, soit cette acidification n'est visible, pour le pH, que dans la rhizosphère. La diffusion dans la solution du sol puis vers les horizons inférieurs se déroule plus lentement que pour les cations qui servent d'éléments nutritifs.

On notera enfin que les concentrations en alcalinités non-carbonatées sont maximums à cette période. Cela correspond à des quantités plus importantes d'anions organiques provenant des pluvio-lessivats mais également du passage des eaux dans les horizons humifères.

15.2.2 Deuxième période : de juillet 1999 à fin septembre

Caractérisée par un niveau de la nappe au plus bas (*cf.* figure 14.1 page 114), cette période, globalement plus sèche, correspond à une saison où l'évapotranspiration importante provoque une concentration des éléments dissous dans la solution du sol (*cf.* figure 14.3 page 118). Or, pour tous les éléments majeurs, nous observons plutôt le contraire, c'est à dire une forte chute des concentrations (*cf.* figure 14.7 page 124 et figure 14.8 page 125). Deux facteurs expliquent cette incohérence.

Premièrement, il faut, en réalité, considérer que la nappe présente une certaine stratification selon la profondeur tout au long de l'année. Une stratification dans sa composition chimique avec, dans sa partie supérieure, des solutions diluées par les précipitations, et dans une partie plus profonde une concentration due à l'altération hydrolytique et au confinement, cela développant des processus d'oxydo-réduction mais cela concentrant également la solution du sol.

La cellule de mesure est toujours à 70 cm de profondeur et pendant cette période où la nappe baisse, on analyse, en réalité, la partie supérieure de la nappe dont les caractéristiques géochimiques sont différentes, et non comparables à celles mesurées lorsque le niveau de la nappe est plus haut. Cette partie supérieure est plus diluée que la partie sous-jacente.

Les valeurs de pH, très différentes au court de cette période, confortent cette hypothèse. Par contre, les valeurs du potentiel d'oxydo-réduction ne sont différentes qu'à partir du moment où le milieu devient non-saturé de fin août à mi-septembre. Deuxièmement, il faut également tenir compte des précipitations importantes vers fin juillet-début août. Le niveau de la nappe étant bas, l'effet de dilution se fait plus particulièrement sentir dès que les eaux qui percolent atteignent le domaine saturé du sol. Et c'est, en effet, à cette période là que les concentrations des éléments majeurs diminuent toutes brusquement.

✓ *Les processus d'oxydo-réduction* : le potentiel d'oxydo-réduction augmente jusqu'à des valeurs positives, comprises entre 200 et 500 mV. La profondeur du niveau de la nappe suggère que le milieu n'est plus constamment saturé.

Les concentrations en fer atteignent un minimum vers le 20 septembre, de même que pour les sulfures, autre espèce dont la présence caractérise les milieux réducteurs. La baisse des concentrations du fer en solution s'explique par la précipitation d'espèces ferrifères puisque les conditions deviennent oxydantes. Ces conditions permettent également à des espèces comme les sulfates ou les nitrates d'avoir une durée de vie, et donc des concentrations, plus importantes.

Les prélèvements des 16, 20, 23 et 27 août 1999 définissent, pour les concentrations en fer et en sulfures, une brusque et ponctuelle réaugmentation qui coïncide exactement avec une variation du niveau de la nappe. Cependant, les concentrations des autres éléments chimiques ne sont pas significativement modifiées. On en déduit que lorsque la nappe est à cette profondeur, les concentrations en fer et en sulfures sont très sensibles à la moindre variation du niveau piézométrique qui, en réalité, est la résultante du régime des précipitations qui renouvellent les teneurs en oxygène dissous et rechargent la nappe.

15.2.3 Troisième période : d'octobre 1999 à septembre 2000

À la fin du mois de septembre, nous entrons dans une nouvelle phase où le niveau de la nappe remonte progressivement jusqu'à des profondeurs avoisinant 30 cm. Les concentrations de la plupart des éléments chimiques suivent ce comportement.

Le pH remonte à des valeurs supérieures à celle précédant la période sèche et le potentiel d'oxydo-réduction descend à des valeurs plus faibles qu'auparavant.

✓ *L'activité biologique* : à partir du milieu du mois de décembre, mois pour lequel le régime pluviométrique est exceptionnel, les concentrations en plusieurs éléments suivent un comportement particulier. Le magnésium, le potassium, le fer et les chlorures voient, en effet, leurs concentrations diminuer progressivement pour atteindre les valeurs les plus faibles de toute l'étude. Ainsi, au printemps 2000, nous ne retrouvons pas du tout les mêmes caractéristiques géochimiques des eaux de la nappe qu'au printemps précédent. Les concentrations en sulfates et l'alcalinité carbonatée sont également plus fortes.

Après la tempête de décembre 1999, tous les arbres aux alentours de notre site d'étude ont été déracinés. La couverture et la protection par le feuillage des arbres n'existant plus, les pluies arrivent directement sur le sol. Mais surtout, l'activité biologique devient quasiment nulle⁴.

Tous les éléments majeurs (*cf.* figures 14.7, 14.8, etc.) ne montrent plus cette variabilité de leurs concentrations avec les précipitations comme cela était le cas en 1999. Pour les concentrations en sulfures, c'est l'inverse qui se produit, de même,

4. Quelques arbres, bien que couchés sur le sol, conservent encore une partie de leur système racinaire dans le sol et ne sont donc pas complètement déracinés *sensu stricto*.

mais dans une moindre mesure, que pour les sulfates et l'alcalinité carbonatée. Par exemple, les fortes précipitations des mois d'avril, mai et juin 2000 (*cf.* 14.1 page 114) sont très caractéristiques du changement de fonctionnement puisqu'elles ne marquent que très peu l'ensemble de la composition chimique des eaux du sol.

15.3 Synthèse globale

✓ *Les conditions hydrologiques et géochimiques normales* : ce sont les facteurs les plus déterminants dans l'évolution et les variations de la composition et des propriétés chimiques de la solution du sol (*cf.* figure 15.1). Pour les mesures réalisées constamment à 70 cm de profondeur, la hauteur de la nappe conditionne l'importance de l'hétérogénéité de la composition et des paramètres physico-chimique des eaux. Deux notions sont importantes :

- l'influence des précipitations se fait plus rapidement et plus fortement sentir lorsque celles-ci sont moins diluées par la nappe, c'est à dire lorsque la nappe est moins importante en volume et plus proche de la profondeur de mesure ;
- la stratification de la composition chimique de la nappe s'explique par la nature hétérogène des horizons dans lesquels elle se trouve ainsi que par les conditions physico-chimiques locales et le développement de processus d'oxydo-réduction propre aux communautés microbiologiques actives localement.

✓ *L'activité biologique et ses perturbations* : malgré la profondeur des mesures et l'absence de racines dans les horizons correspondant, l'activité biologique est omniprésente. En effet, les eaux de pluies qui alimentent la nappe percolent à travers les horizons organiques et rhizosphériques et se chargent en éléments dissous. Toutefois, cette influence se remarque surtout rétrospectivement parce qu'elle n'est plus du tout visible après la tempête de décembre 1999.

De plus, l'ensemble des caractéristiques de la solution du sol sont perturbées en l'an 2000 par cette même cause. L'absence de protections et de retombées foliaires, associée à l'augmentation de l'érosion et du ruissellement, expliquent le changement, les différences dans la dynamique des éléments chimiques de la solution du sol.

✓ *Les processus d'oxydo-réduction* : les concentrations en fer, en sulfates et en sulfures ainsi qu'en nitrates sont présentées en fonction du potentiel d'oxydo-réduction et du pH (figure 15.3). Mais pour des raisons essentiellement cinétiques, il est difficile de mettre en évidence, avec un suivi bi-hebdomadaire, une dynamique temporelle des éléments impliqués dans les processus d'oxydo-réduction. Cependant, il apparaît pour ces éléments des comportements spécifiques en fonction de la profondeur de la nappe, du volume des précipitations, du caractère saturé ou non du sol ainsi que des paramètres qui en dépendent tels la teneur en oxygène, le pH et le potentiel d'oxydo-réduction.

Pour les concentrations en fer Fe^{2+} , on observe que les concentrations sont quasiment nulles pour des valeurs de p_e supérieures à 3. Une limite nette se dessine pour

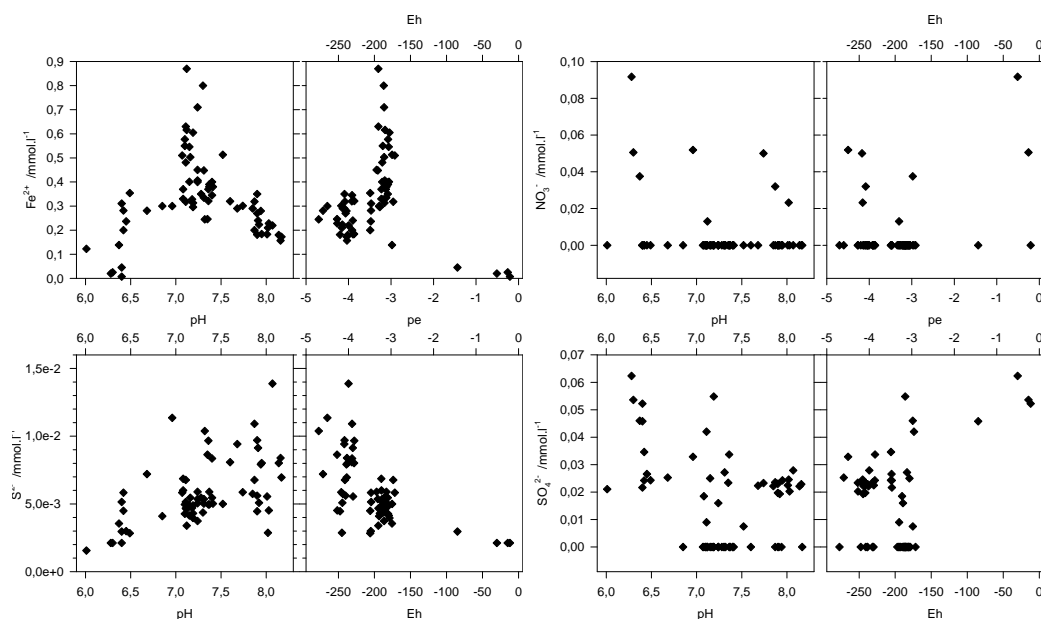


FIG. 15.3 – Concentrations en fer, en sulfates, en nitrates et en sulfures en fonction du pH et du potentiel d'oxydo-réduction.

cette valeur, de même que pour les sulfates et les sulfures. Par rapport au pH, il semble que les concentrations les plus élevées en fer Fe^{2+} correspondent à des valeurs de pH comprises entre 7 et 7,5. Les concentrations en sulfures ne montrent aucun comportement particulier vis à vis du pH. Par contre, pour les sulfates, il semble que les concentrations soient d'autant plus importantes que le pH est bas.

Les nitrates ne présentent aucun comportement spécial par rapport au pH ou au potentiel d'oxydo-réduction.

Malgré l'absence de la notion de temps dans ces graphiques, les éléments fer, sulfates et sulfures montrent une dynamique particulière en fonction de certains paramètres tels le pH ou le pe.

La cause première du développement de ces processus est l'activité des micro-organismes. Lorsque les pores du sol sont saturés par l'eau, ils consomment tout d'abord l'oxygène dissous présent et ce, pour des raisons énergétiques. Si l'oxygène vient ensuite à manquer parce que la nappe n'est pas suffisamment ni assez rapidement réalimentée, alors un autre accepteur final d'électron est utilisé selon la disponibilité. Les phases ferrifères qui contiennent du fer ferrique deviennent la proie des micro-organismes et le potentiel d'oxydo-réduction décroît en même temps que la concentration en fer dissous dans la solution augmente. C'est la raison pour laquelle les concentrations en fer les plus importantes se trouvent lorsque le potentiel d'oxydo-réduction est bas. Le pH est également relié, pour des raisons d'équilibre, indirectement à ces concentrations ainsi qu'au pe.

Si la dynamique des nitrates est cohérente avec ces processus, il n'est toutefois pas facile de relier les concentrations entre les sulfates et les sulfures lorsque ces espèces coexistent ou non. La méconnaissance des phases minérales contrôlant le soufre en solution ainsi que de la micro-biologie qui est associée à cet élément, sont un frein important pour la compréhension des aspects cinétiques et de la réactivité de ces espèces dans un milieu complexe comme le sol.

La dynamique des processus d'oxydo-réduction n'est pas encore parfaitement comprise dans les études menées uniquement au champs. Les aspects cinétiques sont, certes, connus dans les milieux contrôlés au laboratoire mais cela ne nous permet toutefois pas d'appréhender dans leur globalité la complexité des échanges et des équilibres entre la solution et le sol.

CHAPITRE 16

Équilibres phases minérales–solution du sol

CE CHAPITRE est déjà le fruit d'une première synthèse d'une partie des résultats puisqu'il s'appuie sur les données minéralogiques de la deuxième partie ainsi que sur le contexte géochimique détaillé dans les deux chapitres précédents. En premier lieu, nous étudierons les eaux de Fougères dans un diagramme Eh–pH et nous reviendrons sur la notion de $p_{e\text{critique}}$. Puis, après un bref rappel des outils et méthodes utilisés pour calculer les équilibres thermodynamiques, nous décrirons puis chercherons à comprendre ces équilibres entre les phases solides ferrifères identifiées et la solution du sol.

16.1 Diagramme de POURBAIX Eh–pH

16.1.1 Aspects théoriques

Les diagrammes Eh–pH dits diagrammes de POURBAIX sont utilisés pour représenter des données selon les deux paramètres essentiels que sont le Eh et le pH. La construction se fait suivant la convention classique *i.e.* les éléments sont pris à l'état standard. Le rapport des activités des espèces chimiques vaut donc 1 et le logarithme de ce rapport vaut 0. Il convient de faire attention, puisque dans les eaux naturelles, le rapport des activités n'est pas égal à 1. Plus loin, nous construirons un autre type de diagramme sur la base du concept de $p_{e\text{critique}}$.

Le tableau 16.1 présente les réactions utilisées dans la figure 16.1 ainsi que les constantes de stabilité qui leur sont associées.

16.1.2 Discussion

Les réactions d'équilibres entre les sulfates SO_4^{2-} et les sulfures S^{2-} seront spécifiquement étudiées dans un prochain paragraphe.

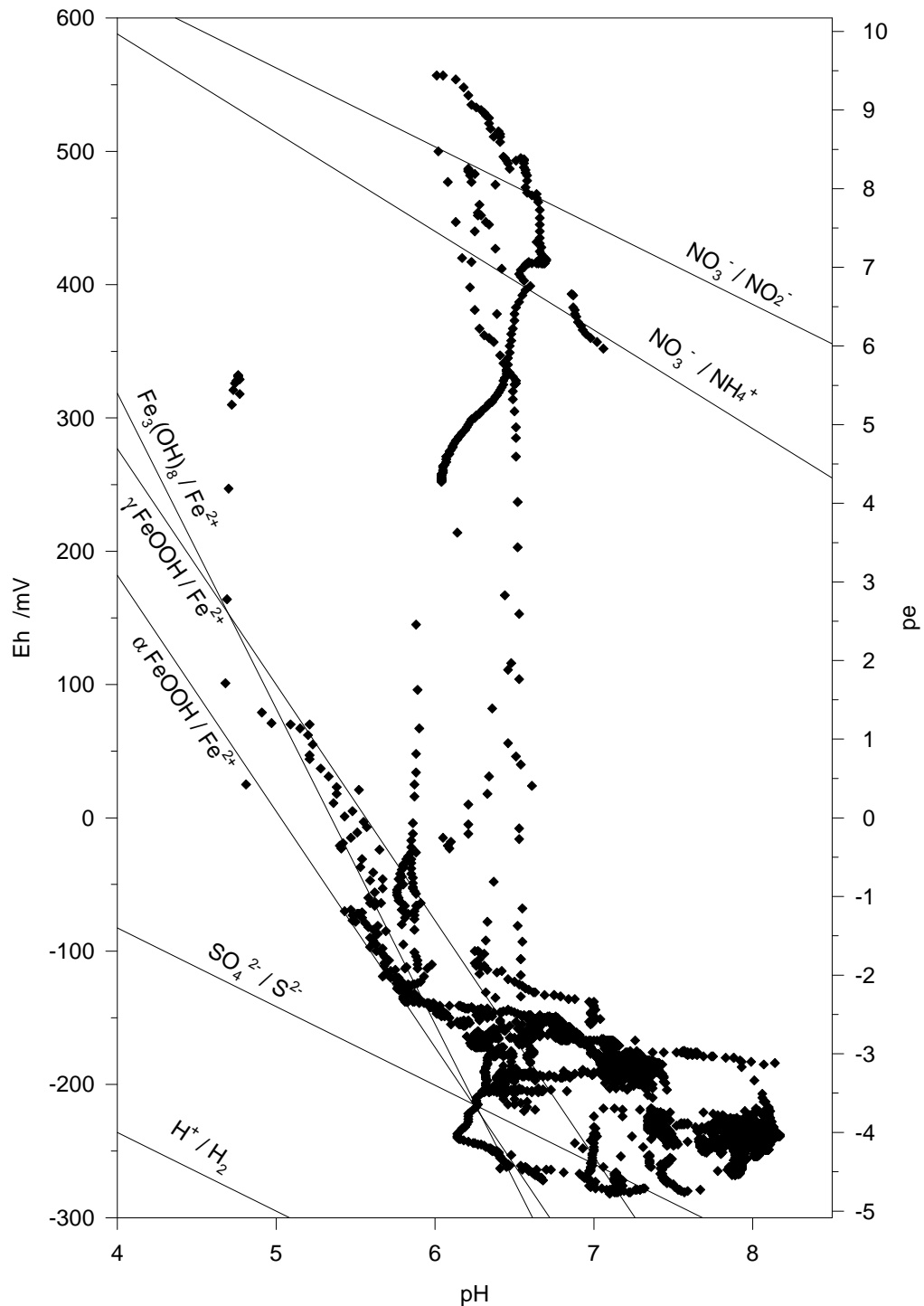


FIG. 16.1 – Diagramme Eh-pH des mesures réalisées à Fougères. Les équations des droites d'équilibre sont présentées dans le tableau 16.1. Le rapport des activités des espèces chimiques vaut 1.

TABLE 16.1 – Équations et constantes de stabilité des réactions d'équilibres utilisées pour construire le diagramme de POURBAIX de la figure 16.1.

Réactions	Log K
$1/4 \text{ O}_2(g) + \text{H}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons 1/2 \text{ H}_2\text{O}(liq.)$	20,78
$1/8 \text{ NO}_3^- + 5/4 \text{ H}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons 1/8 \text{ NH}_4^+ + 3/8 \text{ H}_2\text{O}$	14,88
$\text{NO}_3^- + 2 \text{ H}^+ + 2 \text{ e}^- \rightleftharpoons \text{NO}_2^- + \text{H}_2\text{O}$	28,57
$\text{Fe}_3(\text{OH})_8 + 8/3 \text{ H}^+ + 2/3 \text{ e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + 8/3 \text{ H}_2\text{O}$	15,47
$\gamma \text{ FeOOH} + 3 \text{ H}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + 2 \text{ H}_2\text{O}$	16,65
$\alpha \text{ FeOOH} + 3 \text{ H}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + 2 \text{ H}_2\text{O}$	14,97
$1/8 \text{ SO}_4^{2-} + \text{H}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons 1/8 \text{ S}^{2-} + 1/2 \text{ H}_2\text{O}$	2,52
$\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2 \text{ OH}^- + 2 \text{ H}^+$	0,0

Les trois droites des réactions impliquant la goëthite α FeOOH, la lépidocrocite γ FeOOH et la rouille verte $\text{Fe}_3(\text{OH})_8$ vis à vis du fer Fe^{2+} forment une bande qui correspond à la limite gauche du nuage de points formés par les valeurs mesurées *in situ*. Ces points expérimentaux sont plus particulièrement proches de la droite de réaction de dissolution de la goëthite au bénéfice du fer Fe^{2+} . En dessous de cette limite, ces trois formes ferrifères sont instables et se dissolvent au profit du fer Fe^{2+} . Étant donné que les mesures sont réalisées à une profondeur constante, cela signifie qu'au cours du temps la stabilité de ces espèces est remise en question. Nous avons vu précédemment (*cf.* chapitre 15 page 133) que c'est essentiellement la variation du niveau de la nappe qui conditionne cette fluctuation des paramètres Eh et pH parce que la nappe présente une stratification physico-chimique. On peut donc dire qu'à une certaine profondeur, lorsque le niveau de la nappe va baisser et que le potentiel d'oxydo-réduction va augmenter et devenir oxydant, le fer Fe^{2+} en solution va s'oxyder pour former ces minéraux ferrifères. Inversement, lorsque le niveau de la nappe remonte, le milieu se réduit et le potentiel d'oxydo-réduction s'abaisse. Ces oxydes de fer vont se dissoudre au profit du fer Fe^{2+} .

Ce type de représentation ainsi que les interprétations qui en découlent sont néanmoins souvent biaisés du fait que les espèces aqueuses ne sont pas à l'état standard (*i.e.* activité = 1). C'est notamment pour cela que Sposito (1981) a développé la notion de potentiel d'oxydo-réduction critique que nous allons maintenant examiner.

16.2 Le potentiel d'oxydo-réduction critique

16.2.1 Définition

Les réactions d'oxydo-réduction dans les sols sont parfois homogènes en solution aqueuse mais elles sont également parfois hétérogènes entre une phase solide et une phase aqueuse. On ne peut donc pas classer simplement ces réactions d'oxydo-réduction suivant leur potentiel standard. De plus, les coefficients stœchiométriques des différentes espèces intervenant dans les réactions sont variables.

Sposito (1981) propose de se placer à un pH de référence donné ($\text{pH} = 7$) et de calculer la valeur du pe pour laquelle le rapport des activités des espèces réduites et oxydées est supérieur à un seuil conventionnel. C'est la notion de $\text{pe}_{\text{critique}}$.

Dans les réactions hétérogènes, les activités des solides sont prises égales à 1 et le $\text{pe}_{\text{critique}}$ est défini comme la valeur à partir de laquelle l'activité de l'espèce aqueuse est supérieure à 10^{-7} .

Pour les réactions homogènes, la valeur seuil du rapport des activités espèce réduite/espèce oxydée est 10^6 .

16.2.2 Résultats

Le tableau 16.2 rappelle l'ensemble des réactions d'équilibres utilisées dans la figure 16.2. Ces quelques réactions d'oxydo-réduction sont parmi les plus courantes dans les sols, particulièrement lorsqu'ils présentent des signes d'hydromorphie puisque dans les sols bien aérés les conditions restent oxydantes. Les $\text{pe}_{\text{critique}}$ sont calculés pour différents pH étant entendu que le $\text{pH} = 7$ est la référence pour comparer ces réactions (Bratsch, 1989 ; Trolard et Bourrié, 1999).

La figure 16.2 présente les droites d'équilibre des $\text{pe}_{\text{critiques}}$ des différentes réactions¹ présentées dans le tableau 16.2.

Par exemple, la droite correspondant au couple $\text{Fe}_3(\text{OH})_8/\text{Fe}^{2+}$ représente maintenant le seuil à partir duquel l'activité du fer dissous Fe^{2+} est supérieure à 10^{-7} . C'est donc la limite à partir de laquelle les rouilles vertes commencent à se dissoudre ou finissent de précipiter.

La droite de l'équilibre $\text{SO}_4^{2-}/\text{S}^{2-}$, quant à elle, représente maintenant le seuil à partir duquel le rapport des activités $[\text{S}^{2-}]/[\text{SO}_4^{2-}]$ est supérieur à 10^6 . C'est donc la limite à partir de laquelle la réduction des sulfates est quasiment totale ou à partir de laquelle les sulfates commencent à apparaître.

La signification des droites est donc différente de celle des diagrammes de POURBAIX.

La figure 16.2 peut se découper en trois domaines distincts qui correspondent également à ceux définis par Sposito (1981) à $\text{pH} = 7$:

- le premier appartient aux sols modérément réduits puisque le pe présente des valeurs supérieures à 2 (soit $\text{pe} + \text{pH} > 9$) ;
- le second domaine correspond aux sols réduits avec $-2 < \text{pe} < 2$, c'est à dire $5 < \text{pe} + \text{pH} < 9$;
- le troisième domaine est défini par $\text{pe} < -2$ (*i.e.* $\text{pe} + \text{pH} < 5$) ; le sol est considéré comme très réduit.

Ces trois domaines sont délimités sur la figure 16.2 par des lignes en pointillé et numérotés en chiffres romains, respectivement I, II et III.

1. La droite d'équilibre du couple $\text{O}_2(g)/\text{H}_2\text{O}(liq.)$ n'est pas sur le graphique parce que les valeurs sont beaucoup trop élevées par rapport à notre échelle.

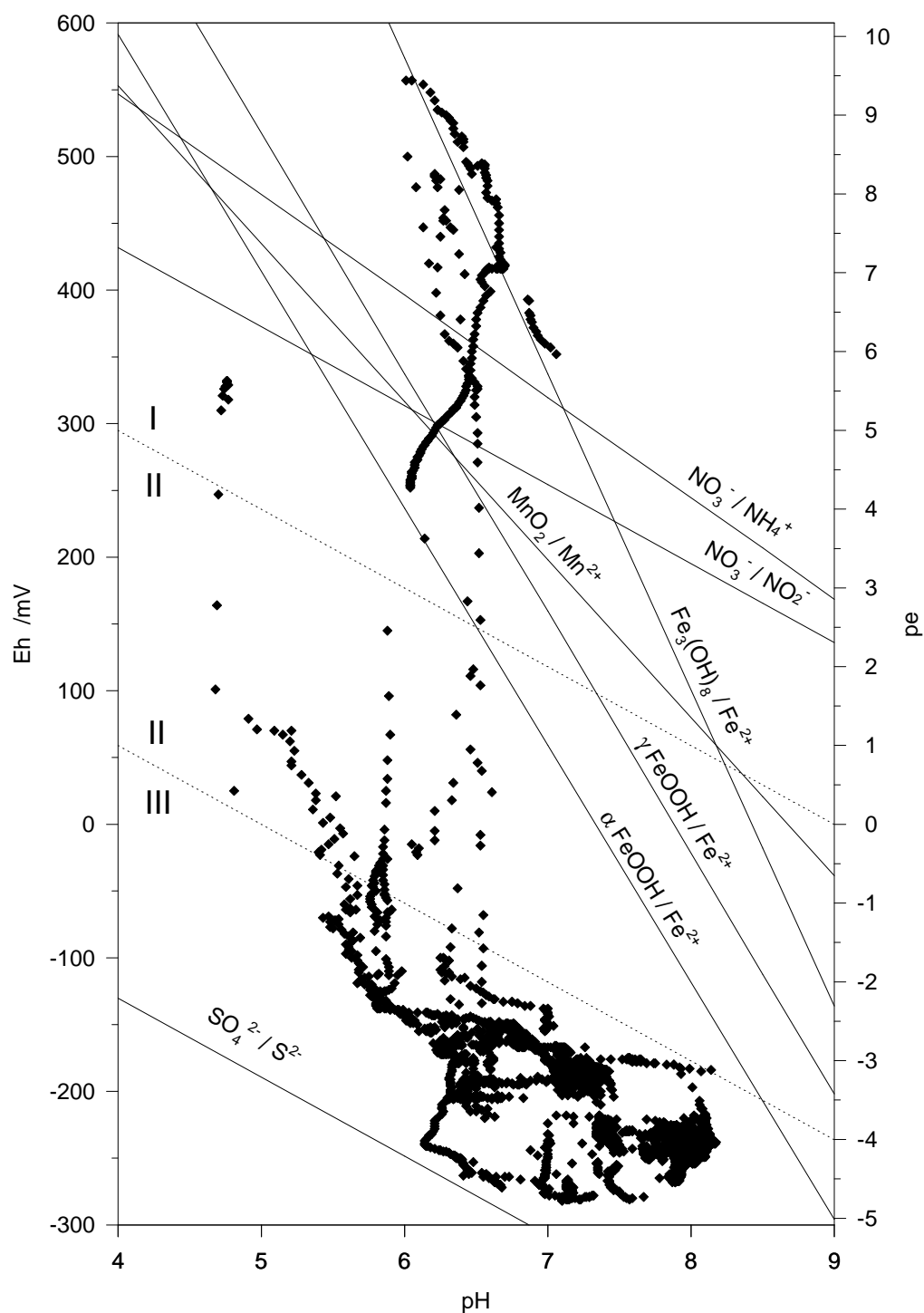


FIG. 16.2 – Mesures des potentiels d'oxydo-réduction et du pH des eaux de la nappe au cours du temps. Les droites correspondent aux réactions d'équilibre pour les valeurs de pe_{critique} reportées dans le tableau 16.2.

TABL. 16.2 – Équations et données thermodynamiques (Trolard et Bourrié, 1999) de quelques réactions standard utilisées dans la figure 16.2.

Réactions	p ^e _{critique}		
	à pH=4	à pH=7	à pH=9
$1/4 \text{O}_2(g) + \text{H}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons 1/2 \text{H}_2\text{O}_{(liq.)}$	16,6	13,6	11,6
$1/8 \text{NO}_3^- + 5/4 \text{H}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons 1/8 \text{NH}_4^+ + 3/8 \text{H}_2\text{O}$	9,24	5,4	2,85
$\text{NO}_3^- + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{NO}_2^- + \text{H}_2\text{O}$	7,3	4,3	2,3
$1/2 \text{MnO}_2 + 2 \text{H}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons 1/2 \text{Mn}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$	9,35	3,35	-0,65
$\text{Fe}_3(\text{OH})_8 + 8/3 \text{H}^+ + 2/3 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + 8/3 \text{H}_2\text{O}$	17,7	5,7	-2,3
$\gamma \text{FeOOH} + 3 \text{H}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + 2 \text{H}_2\text{O}$	11,8	2,7	-3,41
$\alpha \text{FeOOH} + 3 \text{H}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + 2 \text{H}_2\text{O}$	10,0	1,0	-5,0
$1/8 \text{SO}_4^{2-} + \text{H}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons 1/8 \text{S}^{2-} + 1/2 \text{H}_2\text{O}$	-2,2	-5,2	-7,2

Lorsque nous sommes *dans le domaine III*, là où se trouve la majorité des points, nous pouvons dire, pour les réactions hétérogènes, que les formes solides MnO_2 , αFeOOH et γFeOOH sont dissoutes au profit, respectivement du manganèse Mn^{2+} et du fer Fe^{2+} . De même, les réactions homogènes désignent quelles sont les espèces azotées stables en solution.

Dans le domaine I, les mesures où le pH et le pe sont maximums s'accordent avec la droite d'équilibre associée au couple $\text{Fe}_3(\text{OH})_8/\text{Fe}^{2+}$. Cette droite est la limite à partir de laquelle les rouilles vertes commencent à se dissoudre ou finissent de précipiter. Il semble que ce minéral exerce un contrôle sur l'activité du fer en solution, le pe et le pH.

Les autres phases ferrifères présentées ici, αFeOOH et γFeOOH , n'interviendrait qu'ensuite si il y a lieu d'être. Or, nous n'observons aucune série de points alignés sur ces droites. Cela signifie soit que ces minéraux n'existent pas (*i.e.* ne précipitent pas ou ne se dissolvent pas), soit qu'il n'exerce aucune influence sur les caractéristiques physico–chimique de la solution du sol.

Le domaine II est beaucoup moins représenté puisqu'il correspond à un état intermédiaire entre le domaine I, qui correspond *grosso modo* à un tiers des mesures, et le domaine III qui représente les deux autres tiers. Ces deux ensembles de points sont les deux pôles de notre système : le pôle supérieur correspond à des sols plutôt oxydés tandis que le pôle inférieur représente des sols franchement réduits.

À une profondeur donnée, le sol présentera donc des caractères réductiques ou rédoxiques (voire oxydé) variables au cours du temps selon les propriétés physiques et chimiques.

Les points alignés verticalement ici dans le domaine II correspondent à une chute brutale du potentiel d'oxydo–réduction. C'est donc un état transitoire lorsque le système bascule de l'état oxydé vers l'état réduit et inversement.

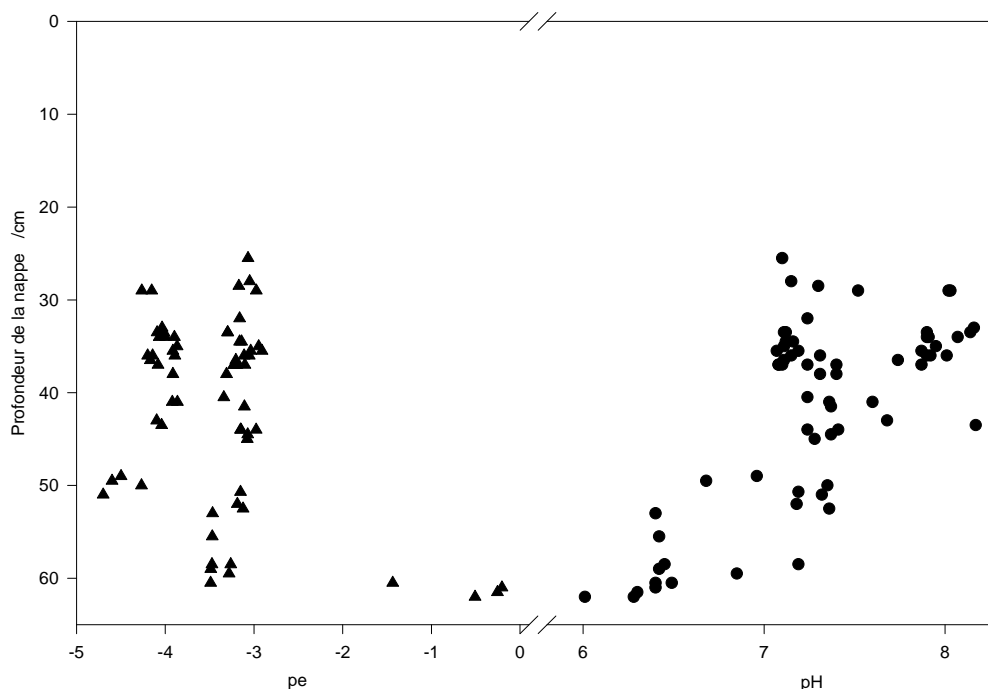


FIG. 16.3 – Valeurs du pe et du pH des eaux de la nappe en fonction de la profondeur de celle-ci uniquement pour les prélèvements effectués à la profondeur de 70 cm.

16.2.3 Variation du pe et du pH avec la profondeur

La figure 16.3 présente les valeurs du pe et du pH en fonction de la profondeur de la nappe. Les valeurs de pH semblent d'autant plus élevées que la nappe est proche de la surface. Inversement, et de façon plus nette, le pe est toujours inférieur à -3 sauf lorsque la nappe est très basse, à 60 cm de profondeur.

L'intérêt ici est de voir que les variations principales des paramètres pe et pH sont liées aux conditions hydrologiques et pédologiques. La hauteur du niveau de la nappe est le facteur clé qui influence les équilibres, qu'ils soient homogènes ou hétérogènes, puisqu'elle conditionne l'aération, et donc l'oxydation, du système ou inversement l'engorgement puis la réduction.

16.3 Les équilibres entre les sulfates et les sulfures

La figure 16.4 présente les mêmes données acquises *in situ* que précédemment mais nous allons particulièrement nous intéresser aux équilibres entre les sulfates SO_4^{2-} et les sulfures S^{2-} . Trois droites correspondant à cet équilibre sont dessinées sur la figure 16.4.

- La droite où $a = 10^{-6}$ signifie que le rapport a des activités des espèces a été pris égal à 10^{-6} *i.e.* $[S^{2-}]/[SO_4^{2-}] = 10^{-6}$. C'est la limite à partir de laquelle

les sulfates *commencent* à se réduire en sulfures.

- Lorsque $a = 10^6$, *i.e.* $[S^{2-}]/[SO_4^{2-}] = 10^6$, on peut considérer que *quasiment tous les sulfates sont réduits en sulfures* dans un système à l'équilibre.
- Pour $a = 1$, nous sommes à l'état dit standard où les activités des espèces sont égales : $[SO_4^{2-}] = [S^{2-}]$.

La droite correspondant aux valeurs de $[S^{2-}]/[SO_4^{2-}] = 10^6$ est la limite inférieure du système. Les points mesurés correspondent à un rapport $[S^{2-}]/[SO_4^{2-}] \simeq 10^4$ à 10^5 , c'est à dire que la réduction des sulfates est quasiment totale. Ceci est en accord avec la présence de sulfures S^{2-} mesurés dans les eaux. Cependant, beaucoup d'échantillons du domaine III sont situés dans le champ de stabilité des sulfates. Dans un système naturel comme les eaux d'une nappe, les apports fréquents de sulfates au cours des événements pluvieux expliquent pourquoi cette réaction n'est jamais véritablement à l'équilibre.

La réaction de transformation des sulfates en sulfures conditionne le comportement physico–chimique des eaux de la nappe.

De la même façon, on observe l'importance du début de cette réaction sur notre système. Les points situés autour de $pH = 6$ et $p_e = -3$ forment une ligne parallèle à la droite d'équilibre correspondant à un rapport $[S^{2-}]/[SO_4^{2-}] = 10^6$.

Dès que le système s'écarte de ces droites d'équilibres *i.e.* à des potentiels d'oxydo–réduction plus élevés, cette influence s'estompe rapidement.

Aux potentiels d'oxydo–réduction les plus faibles, la transformation des sulfates en sulfures, et inversement, contrôle la dynamique physico–chimique des eaux de la nappe.

Les sulfates ainsi que les sulfures ont été dosés au laboratoire pour les premiers et *in situ* pour les seconds. Cependant, si les rapports des concentrations $[S^{2-}]/[SO_4^{2-}]$ fluctuent entre 0,1 et 0,9, les activités calculées par le programme EQUIL(T) sont inexploitablement parce qu'elles sont beaucoup trop faibles.

16.4 Le calcul des activités des espèces chimiques en solution

16.4.1 Le programme EQUIL(T)

L'étude des équilibres minéraux–solutions nécessite de connaître non pas les concentrations des différents éléments chimiques mais plutôt leurs activités. En effet, en solution aqueuse, les espèces chimiques sont quasiment toujours associées entre elles et forment des ions complexes. Le programme EQUIL(T) consiste à calculer, par itérations, une distribution des espèces chimiques présentes dans la solution, pour les différents ions, en tenant compte des constantes d'équilibres de chaque complexe en fonction de la température.

L'algorithme de calcul a été proposé par Helgeson (1968) et réutilisé par Fritz (1975,

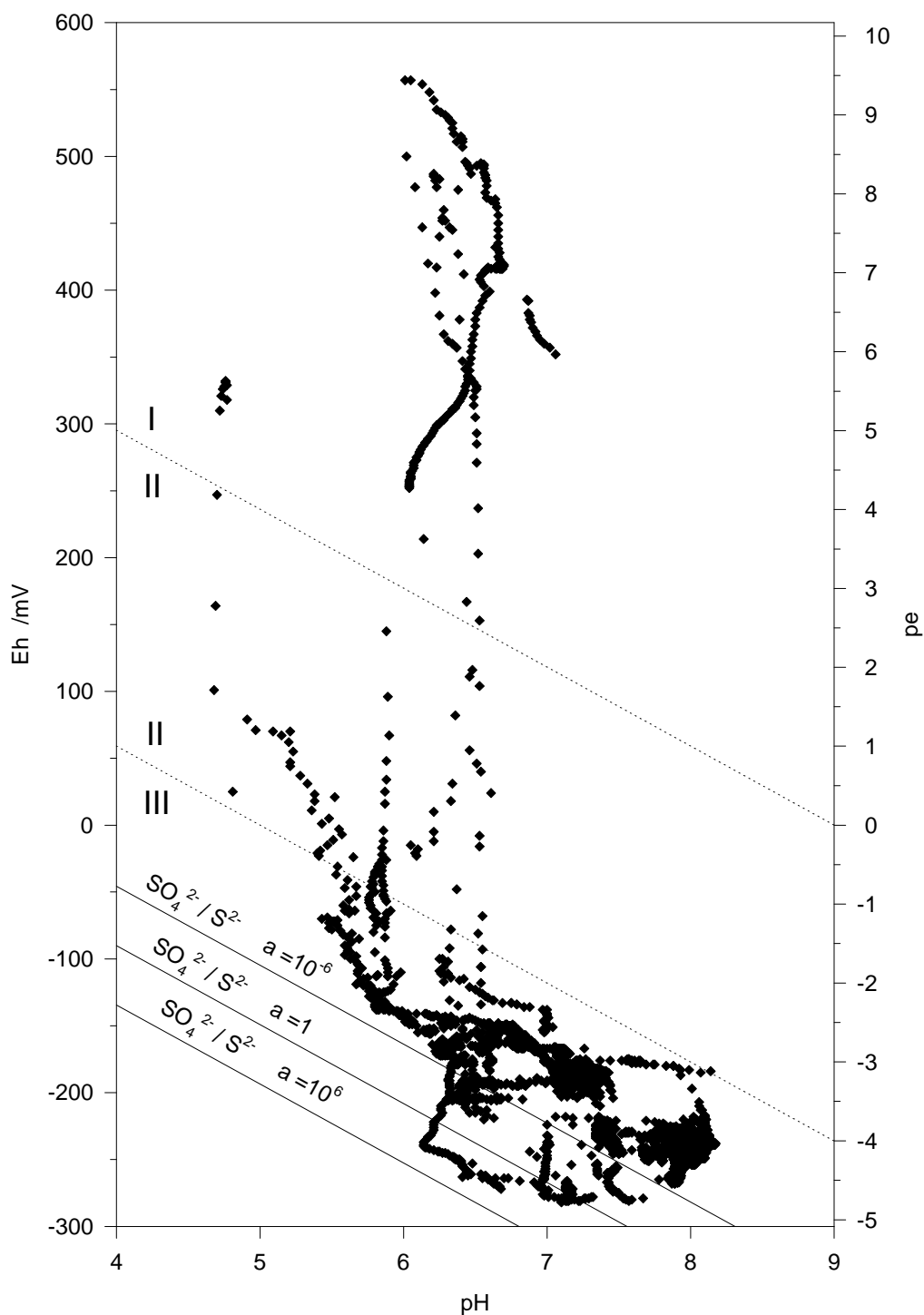


FIG. 16.4 – Valeurs des potentiels d'oxydo-réduction et du pH des eaux de la nappe. Les droites correspondent à la réaction d'équilibre du couple SO_4^{2-}/S^{2-} pour différents rapports des activités a de ces espèces.

1981) pour écrire le programme EQUIL(T). Deux types de données sont utilisées dans le programme :

- une banque de données contenant des informations sur la composition chimique des minéraux, sur les coefficients stœchiométriques des réactifs dans les équations de dissociation, sur les constantes thermodynamiques, sur les masses atomiques ou sur les paramètres qui permettent de calculer les coefficients d'activités des espèces aqueuses, etc. ;
- les caractéristiques des échantillons d'eau, à savoir la composition chimique (éléments totaux, alcalinité) et les paramètres tels le pH, le potentiel d'oxydo-réduction, la température, etc.

Avec toutes ces données, le programme EQUIL(T) calcule une distribution des ions dans la solution à partir des données de chaque échantillon. Cette distribution entre les ions simples et les ions complexes est faite par itération jusqu'à la convergence des molalités. Ces nouvelles valeurs de molalités permettent de calculer à nouveau les coefficients d'activités des espèces aqueuses jusqu'à ce que la valeur de la force ionique converge.

Lorsque les analyses chimiques sont exactes et précises, la neutralité électrique est vérifiée avec la distribution des ions calculée par le programme EQUIL(T). Si un écart est décelé, une légère modification arbitraire de la molalité d'un cation ou d'un anion (généralement Na^+ , Cl^- ou NO_3^-) est effectuée et le calcul est repris depuis le départ jusqu'à une nouvelle convergence de la force ionique.

Les forces ioniques calculées sont toujours très faibles et le terme d'activité de l'eau sera négligé dans les calculs d'équilibre.

16.4.2 Résultats des calculs thermodynamiques

Le tableau 16.3 page 153 est un exemple de quelques résultats obtenus avec le programme EQUIL(T). Si nous prenons l'exemple du fer, on constate que la forme principale est le fer Fe^{2+} . Ensuite, mais dans une moindre mesure, viennent, par ordre d'importance, les espèces FeOH^+ , FeCl^+ , FeCO_3 , FeSO_4 et FeHCO_3^+ . Toutes les autres espèces ferrifères ont des molalités inférieures à 10^{-8} M ; les espèces ferrifères, notamment, présentent des molalités extrêmement faibles.

Cependant, cette approche est parfois limitée puisque nous ne tenons pas compte de l'ensemble des complexes formés avec les anions organiques, ni des formes colloïdales ou polymérisées. Dans notre cas, les mesures de l'alcalinité non-carbonatée nous informent de la faible importance des anions organiques. De plus, plusieurs mesures de fer total ont été réalisées par le Laboratoire d'Analyses de Sols (LAS) de l'INRA à Arras par ICP–AES, après une forte et complète réduction par du dithionite de sodium sur des échantillons non filtrés. Les résultats n'ont pas montré de différences significatives avec les mesures de fer Fe^{2+} dissous réalisées par complexation avec du DPKBH. Nous pouvons en conclure que les formes colloïdales et polymérisées sont peu présentes dans nos échantillons d'eaux de Fougères.

TABL. 16.3 – Exemple de résultats fournis par le programme EQUIL(T) pour l'échantillon du 19 janvier 2000.

espèces	molalités en M	espèces	molalités en M	espèces	molalités en M	espèces	molalités en M
Al ³⁺	2,95E-13	Al(OH) ₂ ⁺	7,64E-11	FeCl ⁺	1,18E-07	H ₃ SiO ₄ ⁻	2,29E-06
K ⁺	9,21E-05	Al(OH) ₄ ⁻	1,49E-05	FeCl ₂	1,16E-31	NaHCO ₃	1,54E-20
Na ⁺	7,05E-04	KCl	1,16E-09	FeCO ₃	3,67E-08	AlSO ₄ ⁺	7,42E-16
Ca ²⁺	5,98E-05	KSO ₄ ⁻	2,12E-09	FeHCO ₃ ⁺	2,01E-08	Al(SO ₄) ₂ ⁻	2,35E-19
Mg ²⁺	9,87E-05	NaCl	7,21E-08	FeSO ₄	1,01E-07	Al OH ²⁺	1,32E-08
Fe ²⁺	1,82E-04	NaCO ₃ ⁻	4,86E-12	Fe ³⁺	5,07E-22	Al(OH) ₃	1,63E-07
Mn ²⁺	1,29E-06	NaSO ₄ ⁻	1,49E-08	FeCl ²⁺	3,53E-24	HSO ₄ ⁻	2,42E-12
H ₄ SiO ₄	3,50E-04	CaCO ₃	6,28E-11	FeCl ₂ ⁺	9,30E-27	HS ⁻	1,85E-30
NO ₃ ⁻	7,39E-04	CaHCO ₃ ⁺	1,35E-10	FeCl ₃	4,68E-31	H ₂ S	2,95E-31
SO ₄ ²⁻	5,36E-06	CaSO ₄	3,74E-08	FeSO ₄ ⁺	1,14E-23	HCO ₃ ⁻	3,81E-07
CO ₃ ²⁻	1,42E-09	MgCO ₃	7,49E-11	Fe(SO ₄) ₂ ⁻	1,71E-27	H ₂ CO ₃	9,85E-09
Cl ⁻	7,14E-04	MgHCO ₃ ⁺	3,26E-10	MnCl ⁺	3,50E-09	HCl	6,69E-19
OH ⁻	2,46E-07	MgSO ₄	3,80E-08	MnCl ₂	8,86E-13	Mg(OH) ⁺	6,18E-09
H ⁺	1,02E-08			MnCl ₃ ⁻	1,74E-16	Fe(OH) ⁺	1,19E-06
H ₂ O	5,55E+01			MnSO ₄	5,77E-10	Ca(OH) ⁺	1,35E-10
				Mn ³⁺	1,14E-10	Fe(OH) ₂ ⁺	8,79E-17

TABL. 16.4 – Équations de réactions de la goëthite, de l'hydroxyde ferreux ainsi que de trois rouilles vertes, avec des rapports $x = 1/3$, $1/2$ et $2/3$.

$\text{Fe}_2(\text{OH})_5 + 5 \text{H}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons 2 \text{Fe}^{2+} + 5 \text{H}_2\text{O}$	$\text{pFe}^{2+} + 1/2 \text{pe} + 5/2 \text{pH} = 12,7^a$
$\text{Fe}_3(\text{OH})_7 + 7 \text{H}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons 3 \text{Fe}^{2+} + 7 \text{H}_2\text{O}$	$\text{pFe}^{2+} + 1/3 \text{pe} + 7/3 \text{pH} = 9,4^a$
$\text{Fe}_3(\text{OH})_8 + 8 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons 3 \text{Fe}^{2+} + 8 \text{H}_2\text{O}$	$\text{pFe}^{2+} + 2/3 \text{pe} + 8/3 \text{pH} = 15,26^b$
$\gamma \text{FeOOH} + 3 \text{H}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + 2 \text{H}_2\text{O}$	$\text{pFe}^{2+} + 3 \text{pH} + \text{pe} = 16,65^c$
$\alpha \text{FeOOH} + 3 \text{H}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + 2 \text{H}_2\text{O}$	$\text{pFe}^{2+} + 3 \text{pH} + \text{pe} = 14,97^d$
$\text{Fe}(\text{OH})_2 + 2 \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + 2 \text{H}_2\text{O}$	$\text{pFe}^{2+} + 2 \text{pH} = 13,32^e$

^a Bourrié et al. (1999) : les valeurs de ces constantes de stabilité sont ajustées à partir d'échantillons naturels provenant de Fougères ainsi que d'autres sites en Bretagne.

^b Ponnampertuma et al. (1967)

^c Hashimoto et Misawa (1973)

^d Détournay et al. (1975)

^e Refait et al. (1999)

16.5 Les équilibres minéraux–solution

16.5.1 Les différentes phases ferrifères prises individuellement

Compte tenu des connaissances *a priori* que nous avons sur la minéralogie des phases ferrifères à partir des résultats de la spectrométrie Mössbauer et de la diffraction de rayons X, nous ne testerons pas les équilibres de toutes les espèces minérales susceptibles d'être présentes dans notre milieu.

Le tableau 16.4 présente les réactions d'équilibres et les produits d'activités ioniques correspondants qui seront utilisés. Les données thermodynamiques résultent d'une compilation ; les références sont indiquées dans le tableau.

La figure 16.5 présente les résultats des calculs d'équilibre pour les différentes espèces ferrifères considérées dans le tableau 16.4. La différence $\log Q - \log K$, où Q est le produit ionique et K , la constante d'équilibre, évalue l'état d'équilibre de la solution par rapport à la phase minérale correspondante.

- Lorsque $\log Q > \log K$, la solution est sur-saturée par rapport au minéral.
- Lorsque $\log Q = \log K$, la réaction est à l'équilibre.
- Lorsque $\log Q < \log K$, la solution est sous-saturée.

Nous allons étudier la figure 16.5 en la découpant selon trois saisons approximativement identiques à celles que nous avons déjà mises en évidence dans le chapitre 15.1 page 134.

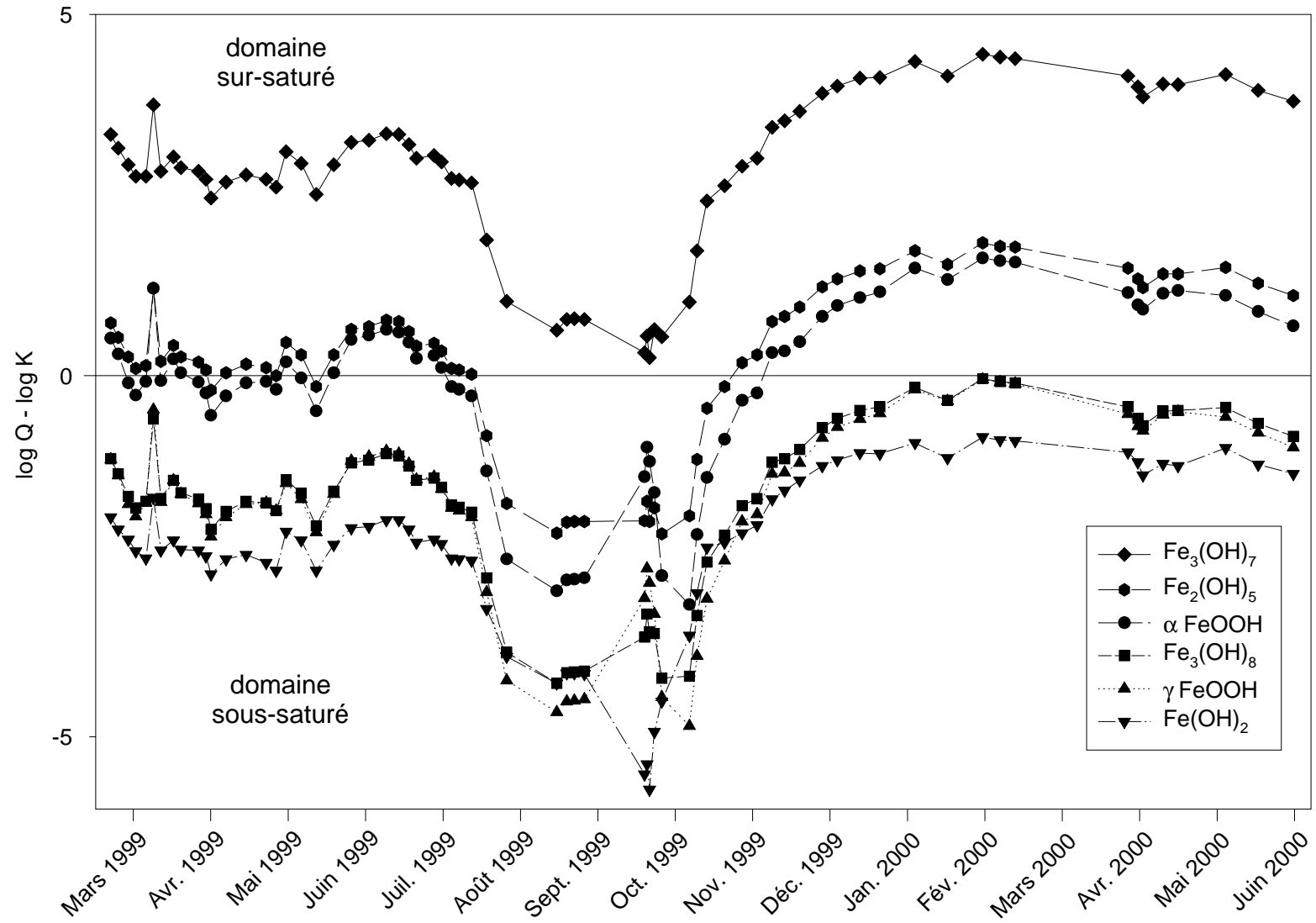


FIG. 16.5 – Différence entre les logarithmes des produits ioniques Q et des constantes de stabilité K de plusieurs espèces ferrifères au cours de la période d'étude.

Première saison : de fin février à mi-juillet 1999

La forme réduite des rouilles vertes $\text{Fe}_3(\text{OH})_7$, (*i.e.* où $x = 1/3$), est la forme minéralogique la plus stable et ce, durant toute la période d'étude puisque la solution du sol est sur-saturée par rapport à ce minéral. Toutefois, la forme $\text{Fe}_2(\text{OH})_5$, où $x = 1/2$, ainsi que la goëthite α FeOOH sont deux espèces qui fluctuent autour de l'équilibre. Tantôt dans le domaine sur-saturé, tantôt dans celui sous-saturé, ces minéraux sont susceptibles de précipiter ou de se dissoudre au gré des facteurs qui contrôlent cet équilibre : le pH, le potentiel d'oxydo-réduction et l'activité du fer en solution. Cependant, la goëthite n'a jamais été identifiée par les techniques physiques peut-être pour des raisons de compétition vis à vis des autres espèces ferrifères ou pour des questions d'ordre cinétique.

Les solutions sont sous-saturées par rapport à toutes les autres formes minérales testées. Si l'on prend l'hydroxyde ferreux, par exemple, cela n'est pas surprenant puisque celui-ci ne précipite que dans des milieux extrêmement réducteurs en l'absence de toute trace d'oxygène.

Deuxième saison : de mi-juillet 1999 à mi-octobre 1999

Cette période correspond au moment où le niveau de la nappe est au plus bas, pendant l'été. Le pH est au plus bas, les potentiels d'oxydo-réduction mesurés sont élevés et les concentrations en fer sont très faibles. On constate que les solutions sont toutes sous-saturées par rapport aux minéraux, sauf un, la forme réduite des rouilles vertes $\text{Fe}_3(\text{OH})_7$.

Troisième saison : de mi-octobre 1999 à juin 2000

Pendant cette période, trois caractéristiques majeures de la composition chimique de l'eau changent : le pH est plus élevé qu'au cours de la première période, le potentiel d'oxydo-réduction est encore plus faible (autour de -250 mV contre -200 auparavant) et les concentrations en fer Fe^{2+} sont moins élevées également.

Cette fois-ci, les solutions du sol sont sur-saturées par rapport aux phases $\text{Fe}_3(\text{OH})_7$, $\text{Fe}_2(\text{OH})_5$ et α FeOOH . La lépidocrocite γ FeOOH et la forme $\text{Fe}_3(\text{OH})_8$ des rouilles vertes sont proches de l'équilibre sans toutefois sortir du domaine sous-saturé.

16.5.2 Transformations entre phases ferrifères

La figure 16.6 présente, de façon schématique, dans un champ p_e -pH, les valeurs des eaux de Fougères et ses Valeurs les Plus Fréquentes (V.P.F.). Les équilibres de trois types de rouilles vertes $\text{Fe}_3(\text{OH})_8$, $\text{Fe}_2(\text{OH})_5$ et $\text{Fe}_3(\text{OH})_7$ avec α FeOOH et $\text{Fe}(\text{OH})_2$ sont utilisés pour définir les champs de stabilité de ces minéraux. Cette approche est différente de celle réalisée précédemment puisque maintenant ce sont des réactions de transformation entre phases solides.

Les données thermodynamiques utilisées sont issues de Bourrié et al. (1999).

Si nous reprenons l'exemple de la forme $\text{Fe}_3(\text{OH})_8$, utilisée également pour discuter les équilibres à partir des $p_{\text{e,critique}}$, nous voyons que son domaine de stabilité² par rapport à l'hydroxyde ferreux et à la goëthite, est très restreint. Cependant, les autres formes minéralogiques des rouilles vertes possèdent des champs de stabilité plus vastes puisqu'ils couvrent un domaine de valeurs de p_{e} allant de 5 à -20 pour les pH rencontrés dans notre sol.

En réalité, deux problèmes qui interviennent ici ne facilitent pas les interprétations : premièrement, la limite supérieure (équation (6) du graphique 16.6) est imposée par la forme α FeOOH qui n'a pas été observée à Fougères ; deuxièmement, les cinétiques de précipitation/dissolution d'oxy-hydroxydes tels la goëthite ou la lépidocrocite sont différentes de celle des minéraux labiles comme ceux de la famille des rouilles vertes.

Les limites inférieures de ces champs de stabilité correspondent aux transformations des rouilles vertes en hydroxyde ferreux $\text{Fe}(\text{OH})_2$. Ce minéral n'a jamais été observé dans les sols de Fougères et cela est en accord avec les caractéristiques physico-chimiques des eaux du sol. Seule l'espèce $\text{Fe}_3(\text{OH})_8$ serait susceptible d'évoluer en hydroxyde ferreux $\text{Fe}(\text{OH})_2$; comme cela n'est pas le cas, cela conforte l'hypothèse de l'existence de plusieurs types de rouilles vertes comme nous l'avons déduit des résultats de la spectrométrie Mössbauer.

16.6 Conclusion

Ce chapitre traitant des relations d'équilibre entre les phases aqueuses et les phases solides ferrifères nous a permis de démontrer que la représentation de ces équilibres dans un simple diagramme Eh-pH de POURBAIX ainsi que la notion de $p_{\text{e,critique}}$ pouvaient expliquer la prédominance de certains processus d'oxydo-réduction sur d'autres.

Ainsi, la sulfato-réduction est un processus majeur dans les eaux des sols de Fougères. Elle correspond à la limite inférieure de ce système d'oxydo-réduction (*état réduit*). De même, la faible influence des espèces azotées s'explique par des conditions très réductrices qui favorisent la transformation des nitrates.

En ce qui concerne les phases solides ferrifères, l'équilibre entre l'espèce $\text{Fe}_3(\text{OH})_8$ et la solution du sol, pour les potentiels d'oxydo-réduction élevés (*état oxydé*), confirme l'importance des minéraux de la famille des rouilles vertes dans le contrôle du pH et du p_{e} du milieu. De même, la sur-saturation systématique de la solution du sol vis à vis de minéraux de la famille des rouilles vertes montre l'intérêt que l'on doit porter, plus généralement, à ces oxydes de fer qui jouent un rôle prépondérant dans l'évolution des paramètres physico-chimiques des eaux.

2. Défini par les équations (5) et (6) sur la figure 16.6.

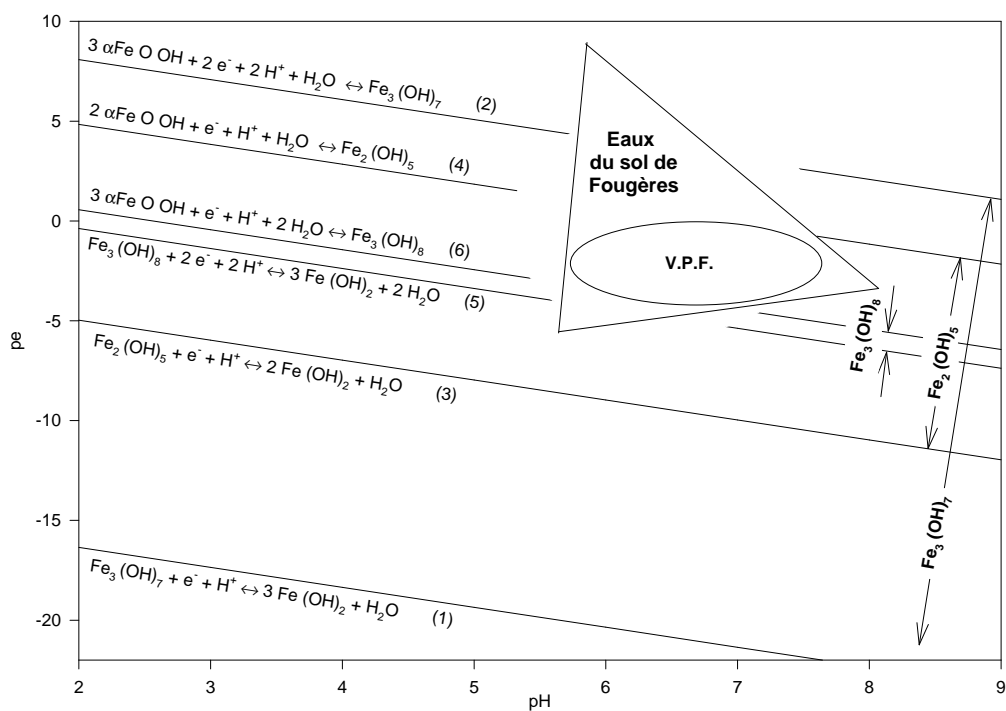


FIG. 16.6 – Champs de stabilité et droites de transformation de trois types de rouilles vertes dans un diagramme pe - pH . Les mesures réalisées sur les eaux du sol de Fougères sont dessinées de façon simplifiée. Les Valeurs les Plus Fréquentes (V.P.F.) sont également précisées. Les droites d'équilibres sont calculées à partir des valeurs thermodynamiques compilées par Bourrié et al. (1999).

En fin de compte, il apparaît que la composition chimique des eaux de Fougères, bien que très variable dans un diagramme Eh-pH, est contrôlée par les équilibres avec les minéraux de la famille des rouilles vertes. Ceci est attesté par le fait que les valeurs les plus fréquentes (V.P.F. sur la figure 16.6) coïncident avec les champs de stabilité des trois rouilles vertes observées.

Toutefois, parmi les différentes formes étudiées, avec leur rapport x spécifique, aucune ne semble prédominer.

Ainsi, en fonction des variations du niveau de la nappe, le système passe d'un état oxydé à un état réduit. Ces alternances rapides s'accompagnent de profonds changements au niveau du fonctionnement du sol et des processus bio-géochimiques qui s'y déroulent.

CHAPITRE 17

Synthèse et conclusions générales

L'OBJECTIF POURSUIVI DANS CETTE THÈSE était d'étudier *la dynamique du fer dans un sol hydromorphe*. Trois orientations principales ont structuré ce travail aussi bien au niveau rédactionnel qu'au niveau expérimental :

- la caractérisation des transformations minéralogique *in situ* en fonction des alternances d'oxydo-réduction ou au laboratoire sous boîte à gants en atmosphère inerte ;
- la dynamique hydrologique et géochimique de la solution du sol en continu à une profondeur constante de 70 cm ;
- les tests d'équilibres thermodynamiques entre les phases ferrifères précédemment identifiées sur le terrain et la solution du sol dont l'ensemble des paramètres physico-chimiques a été déterminé.

Sur le plan métrologique, cette étude montre l'intérêt d'utiliser un spectromètre Mössbauer miniaturisé pour suivre les phases solides ferrifères sans perturbation du sol, et une sonde multiparamétrique pour suivre en continu les variations de la composition chimique de la nappe. Les variations rapides observées n'auraient pas pu être mises en évidence par un suivi ponctuel et discontinu, et en perturbant les conditions d'oxydo-réduction du sol.

17.1 Synthèse des résultats

L'étude minéralogique a montré, si un doute persistait encore, la difficulté d'étudier l'ensemble des phases ferrifères, pourtant ubiquistes, non seulement dans les sols hydromorphes, mais plus généralement aussi dans les sols en conditions tropicales ou tempérées.

La diffraction de rayons X ne nous a pas apporté d'informations pertinentes sur ce point bien que les concentrations en fer total de nos échantillons soient de l'ordre de 5 %. Ceci peut être attribué à la présence de plusieurs phases peu abondantes, éventuellement mal cristallisées et associées entre elles. Par ailleurs, une corrélation

a été observée entre l'évolution des argiles vers un comportement de vermiculite hydroxy-alumineuse de plus en plus affirmé et la présence de lépidocrocite dans l'horizon profond réoxydé.

Les résultats sur les extractions sélectives réalisées en cinétique nous permettent de bien définir un compartiment extractible avec le réactif citrate-bicarbonate et qui correspond en grande partie aux minéraux de la famille des rouilles vertes. Cependant, cette technique présente l'inconvénient majeur de ne pas être parfaitement spécifique, au niveau minéralogique, et d'être perturbée par les fractions cryptocristallines et les espèces échangeables et/ou adsorbées comme le magnésium dans nos échantillons. De plus, la qualité et la pertinence des résultats n'est pas forcément transposable sur d'autres échantillons de sol dont les caractéristiques propres sont différentes. Par exemple, des échantillons de sols indurés, ou riches en matières organiques ou provenant de milieux calcaires pourront poser des problèmes spécifiques.

La microscopie électronique à balayage ne nous a pas permis de caractériser précisément la, ou plutôt les, phases ferrifères, à cause essentiellement de sa résolution insuffisante et de la précision de la microsonde associée. Il est probable que la microscopie à transmission, même à très haute résolution, ne nous permettrait pas de progresser dans ce domaine parce que la morphologie de ces phases ferrifères n'est pas un critère déterminant, ni même discriminant.

Par contre, la spectrométrie Mössbauer a été déterminante dans notre travail. Premièrement, et d'une façon générale, c'est la technique la plus informative dans l'étude et la caractérisation des phases ferrifères, spécialement des oxydes et des oxy-hydroxydes de fer. Elle nous renseigne sur le degré d'oxydation du fer ainsi que sur son environnement cristallographique. Dans notre cas, cela était particulièrement important parce que nous avons ainsi accès au rapport $x = \text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{tot}}$, dans les rouilles vertes.

Deuxièmement, son utilisation sur le terrain a permis d'identifier ces rouilles vertes, sans équivoque, et de suivre les transformations, les évolutions de ces minéraux. En effet, au cours de la période d'étude, en revenant précisément sur les mêmes points, nous avons observé des variations à la fois spatiales et temporelles. *En fonction de la profondeur, la minéralogie des rouilles vertes évolue.*

Ainsi, derrière le paramètre "profondeur d'analyse de l'échantillon dans le sol" se cache le caractère rédoxique ou réductique du milieu. Lorsque la profondeur augmente, le milieu devient plus réducteur et le rapport x des rouilles vertes diminue. Inversement, lorsque l'on se rapproche de la surface, le rapport x augmente, *i.e.* les rouilles vertes sont plus oxydées.

De plus, les limites extrêmes du rapport x dans les sols de Fougères sont 1/3 et 2/3. Ceci confirme la validité du modèle de solution solide régulière proposé antérieurement.

Nous avons également observé que, à une profondeur donnée, le rapport x varie en fonction du temps. Ceci implique que les transformations minéralogiques sont rapides. À un point précis du sol, nous avons même mis en évidence la précipitation d'une rouille verte à moins d'un mois d'intervalle. Il existe donc une dynamique

actuelle, qui n'est pas restreinte aux échanges d'ions, mais qui affecte également les rouilles vertes. Ces minéraux sont donc labiles et très réactifs.

La deuxième partie concernant les aspects hydrologiques ainsi que la géochimie de la solution du sol, nous a permis de montrer l'importance de ces facteurs hydro-climatiques sur les paramètres physiques et chimiques des eaux de la nappe. Les corrélations entre la hauteur de la nappe, le pH, le potentiel d'oxydo-réduction, les concentrations des éléments chimiques en solution tendent à montrer que le sol est un milieu fortement influencé par les événements extérieurs d'origine naturelle. La stratification géochimique de la nappe explique également la plupart des variations observées au cours des saisons hydrologiques. Toutefois, il n'a pas été possible de distinguer le rôle de chacun des facteurs intervenant dans cette dynamique, les couplages entre eux étant trop forts.

Nous avons mis en évidence deux domaines dans un diagramme Eh-pH entre lesquels les eaux de la nappe fluctuent en fonction de la hauteur piézométrique. Le premier correspond à l'état oxydé du sol et les mesures montrent que le sol de Fougères se situe dans cet état lorsque la nappe est basse au cours de l'été. Le second domaine, le plus fréquemment observé, correspond à des potentiels d'oxydo-réduction très faibles, et à un sol très réduit. Les transitions entre ces domaines se font au cours de périodes clefs où les minéraux se dissolvent ou précipitent et nous avons réussi à suivre ces évolutions. Ces transitions sont très rapides, de l'ordre de 4 à 5 jours. Il est remarquable de voir le système basculer d'un état à l'autre.

En ce qui concerne les équilibres entre la solution du sol et les phases solides ferrifères, il apparaît que les minéraux de la famille des rouilles vertes sont des bons candidats pour expliquer la dynamique du fer dans les sols hydromorphes, et ce, malgré l'importance des espèces réduites du soufre en solution.

Nous n'avons considéré que trois formes minéralogiques bien définies, $\text{Fe}_3(\text{OH})_8$, $\text{Fe}_2(\text{OH})_5$, $\text{Fe}_7(\text{OH})_7$ qui correspondent respectivement aux rapports $x = 2/3$, $1/2$ et $1/3$. Les données thermodynamiques ne nous permettent pas précisément de conclure sur la prédominance d'une espèce à l'équilibre. Mais selon la période considérée, différentes espèces peuvent être alternativement à l'équilibre. Les valeurs les plus fréquemment observées dans le diagramme Eh-pH correspondent aux domaines de stabilité des trois formes de rouilles vertes testées.

Enfin, les calculs des équilibres thermodynamiques que nous avons réalisés ont montré que la sulfato-réduction était un processus majeur dans les eaux de la nappe. Ceci est en accord avec l'observation de sulfures en solution. Les sulfates sont entièrement réduits en sulfures assez rapidement, puis, le système redevient oxydant lorsque les précipitations apportent à nouveau des sulfates et de l'oxygène dissous. Cependant, quantitativement, les concentrations de sulfures prédites à partir de la concentration en sulfates et du potentiel d'oxydo-réduction sont beaucoup plus faibles que les valeurs observées. Nous n'avons pas approfondi ce point qui aurait supposé un effort analytique particulier pour comprendre la spéciation des sulfures et des polysulfures.

Les calculs des activités des espèces du soufre ne nous ont pas permis de tester les équilibres des formes FeS_x . Cependant, aucune phase de ce type n'avait été identifiée que ce soit par la diffraction de rayons X, ou par la spectrométrie Mössbauer.

Il existe un décalage entre les eaux, dont le potentiel d'oxydo-réduction entre largement dans le champ de stabilité des sulfures, et la phase solide où les minéraux identifiés et à l'équilibre sont des oxydes *s.l.* ferrifères. Deux explications non exclusives peuvent être proposées :

- les champs de stabilité des phases minérales de la famille des rouilles vertes sont suffisamment vastes pour contrôler les équilibres minéralogiques dans une gamme de potentiel d'oxydo-réduction importante ; le système bascule d'un état oxydé (rouilles vertes à x élevé – SO_4^{2-}) à un état réduit (rouilles vertes à x bas – S^{2-}) ;
- les concentrations absolues en sulfures sont assez élevées pour influencer le potentiel d'oxydo-réduction des eaux (c'est le couple $\text{S}^{2-}/\text{SO}_4^{2-}$), mais pas assez pour former des sulfures de fer et déstabiliser complètement les rouilles vertes.

17.2 Conclusions et perspectives

Les sols hydromorphes, caractéristiques des zones humides, resteront sûrement encore longtemps l'objet de conflits d'intérêt parce que ce sont des lieux multifonctionnels. Avant tout, ce sont des terrains généralement valorisables sur le plan agronomique et qui, sous la pression démographique, peuvent être mis en culture pour répondre aux besoins croissants de terre dans les pays en voie de développement. Mais ce sont également des sites écologiques précieux pour la diversité de la flore et de la faune.

Enfin, le pouvoir épurateur des sols *s.l.*, via l'oxydation des matières organiques, est largement sollicité lors de l'apport de déchets de plus en plus variés, comme processus régulateur des pollutions sans que l'on en connaisse encore bien les conséquences à long terme. La dénitrification, par exemple, si elle n'est pas bien maîtrisée et contrôlée, engendre la libération de gaz à effet de serre alors même qu'elle permet de réduire la pollution des cours d'eaux par les nitrates.

La mobilité des éléments métalliques, polluants même à de très faibles concentrations, est également très mal connue. Leur accumulation et leur biodisponibilité commence à poser de nombreux problèmes environnementaux particulier dans les milieux réducteurs. Les oxydes et oxy-hydroxydes de fer présents dans les milieux hydromorphes sont la principale phase porteuse de ces éléments. Les minéraux de la famille des rouilles vertes pourraient également jouer un rôle important.

Les perspectives qu'ouvre ce travail sont évidemment nombreuses du fait de la présence de plusieurs acteurs et du fait des interactions entre eux dans un système complexe comme le sol. La compréhension de la dynamique du fer dans les sols hydromorphes permet maintenant de chercher à étudier *in situ* des éléments présents en moins grande quantité mais toujours associés au fer tels les éléments traces mé-

talliques.

Il est courant de mesurer *in situ* les paramètres physiques (climatiques, hydrologiques, pédologiques). Aujourd'hui, le développement de capteurs chimiques ouvre la voie à un suivi des paramètres biogéochimiques.

La composante biologique dans la précipitation et la dissolution des phases ferrifères est un facteur clef qu'il convient de mieux comprendre et ce, surtout dans les environnements où la compétition entre différentes populations de micro-organismes existe. Au laboratoire, des progrès rapides, dans les connaissances, sont réalisés mais il reste à vérifier leur pertinence au champ ou dans le milieu naturel.

C'est notamment le cas des micro-sites très localisés qui peuvent rester anaérobies dans des sols bien drainés (semelle de labour, nappe perchée, etc.).

D'une façon plus générale, les transformations réversibles entre les phases ferrifères au cours des alternances de périodes d'oxydation et de réduction, concernent de nombreux sols et affectent, parfois durablement, les propriétés physiques et structurales. L'étude précise de ces transformations devrait recouper des problèmes rencontrés en agronomie depuis longtemps.

ANNEXES

La diffraction de Rayons X

LES RAYONS X correspondent au rayonnement électromagnétique dont la longueur d'onde est comprise entre 0,1 et 100 Å. Classiquement, les rayons X utilisés ont une longueur d'onde d'environ 1 Å, valeur voisine des distances interatomiques des réseaux cristallins. Ainsi, lorsqu'un atome est soumis à un faisceau de rayons X, ce dernier est réémis dans toutes les directions. Cette diffusion est cohérente et les ondes diffusées peuvent interférer. Lorsque les atomes sont organisés en réseau cristallin, l'interférence n'est constructive que dans certaines directions de l'espace selon lesquelles l'amplitude du rayonnement s'additionne. Ces directions préférentielles correspondent aux réflexions sélectives sur une famille de plans réticulaires. Connaissant la longueur d'onde λ du rayonnement et son angle d'incidence θ , la distance entre les plans réticulaires (notée d_{hkl}) remplit les conditions définies par la loi de Bragg :

$$d_{hkl} = (n\lambda/2) \sin \theta$$

d_{hkl} est la distance (en Å) entre les plans réticulaires définis par les indices de Miller h, k et l ;

θ est l'angle d'incidence du faisceau de rayons X ;

λ est la longueur d'onde de ce même faisceau ;

n est un nombre entier représentant l'ordre de la diffraction.

Parmi les différentes méthodes d'études possible, c'est celle de Debye et Scherrer (appelée également méthode des poudres) que nous avons utilisée parce que celle-ci s'applique bien à l'étude de nos échantillons (quantité de minéraux argileux, absence de cristallites de grandes tailles, etc.). Le faisceau de rayons X va rencontrer une multitude de grains orientés aléatoirement mais il existe toujours une famille de plans réticulaires qui vont satisfaire la loi de Bragg. Ces plans parallèles vont conduire à des réflexions décelables dans une direction précise formant un angle de 2θ par rapport au faisceau incident. Nous pouvons préciser ici que différentes sources d'émission de rayons X existent et conditionnent la qualité des spectres obtenus pour un certain type d'échantillons.

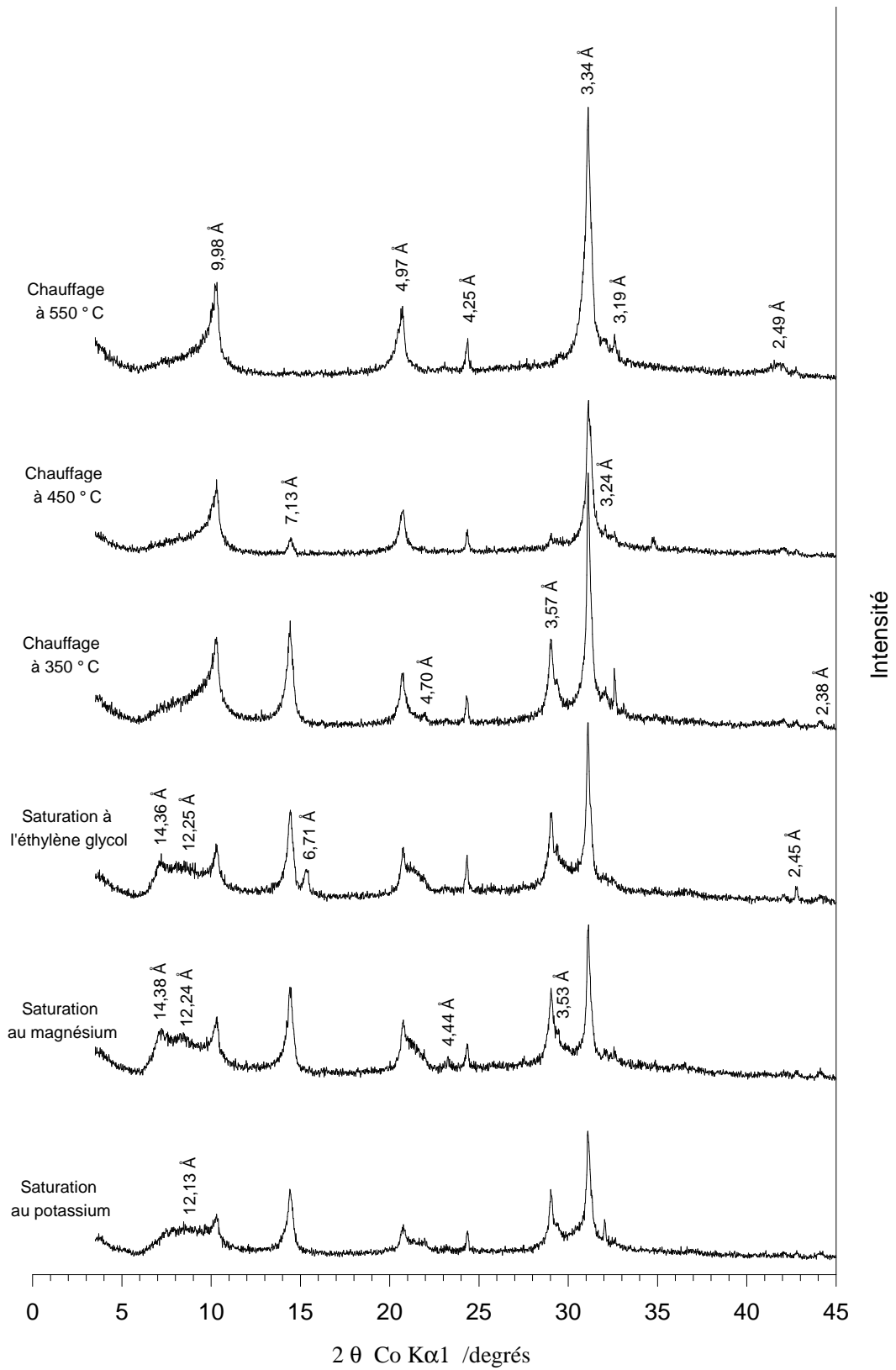


FIG. 17.1 – Spectres de rayons X de l'échantillon 1 après différents traitements.

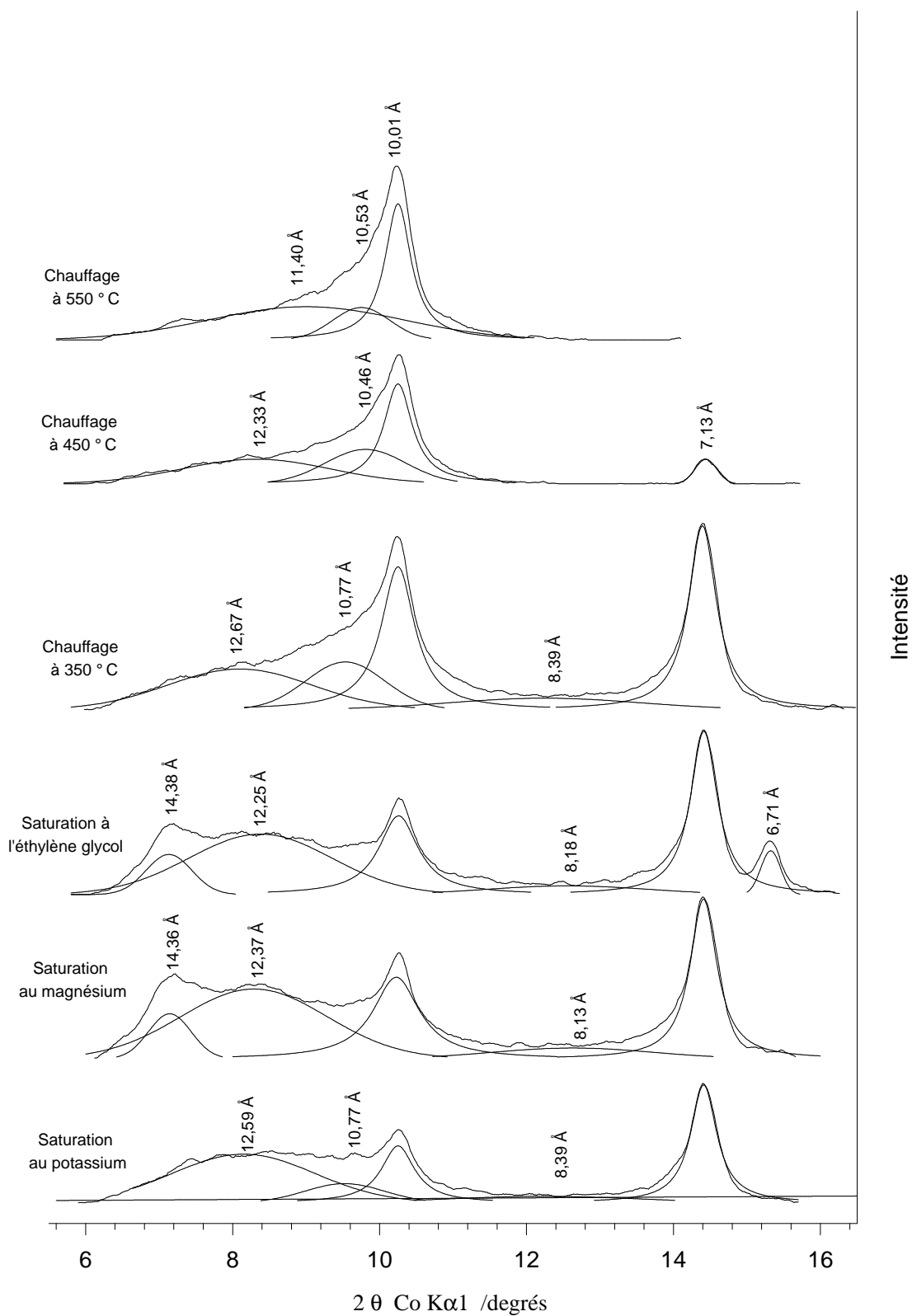


FIG. 17.2 – Déconvolution des spectres de rayons X de l'échantillon 1.

TABL. 17.1 – Paramètres de déconvolutions pour l'échantillon 1.

Traitements réalisés	Position des pics 2 θ Co K α 1 /degrés	Intensité relative	Surface /%
Saturation au potassium (Recouvrement = 98,71 %)	8,15	118	41
	9,52	47	9
	10,25	138	17
	12,24	16	7
	14,41	287	26
Saturation au magnésium (Recouvrement = 98,66 %)	7,14	110	8
	8,29	170	40
	10,23	199	21
	12,63	27	7
	14,41	389	24
Saturation à l'éthylène glycol (Recouvrement = 98,99 %)	7,13	98	8
	8,38	147	36
	10,26	192	19
	12,56	21	6
	14,41	398	27
	15,32	107	4
Chauffage à 350 °C (Recouvrement = 99,29 %)	8,10	99	22
	9,53	116	14
	10,25	348	27
	12,25	28	8
	14,39	448	29
Chauffage à 450 °C (Recouvrement = 99,66 %)	8,32	60	33
	9,81	84	25
	10,25	243	38
	14,44	59	5
Chauffage à 550 °C (Recouvrement = 99,40 %)	9,00	81	47
	9,75	79	14
	10,25	331	39

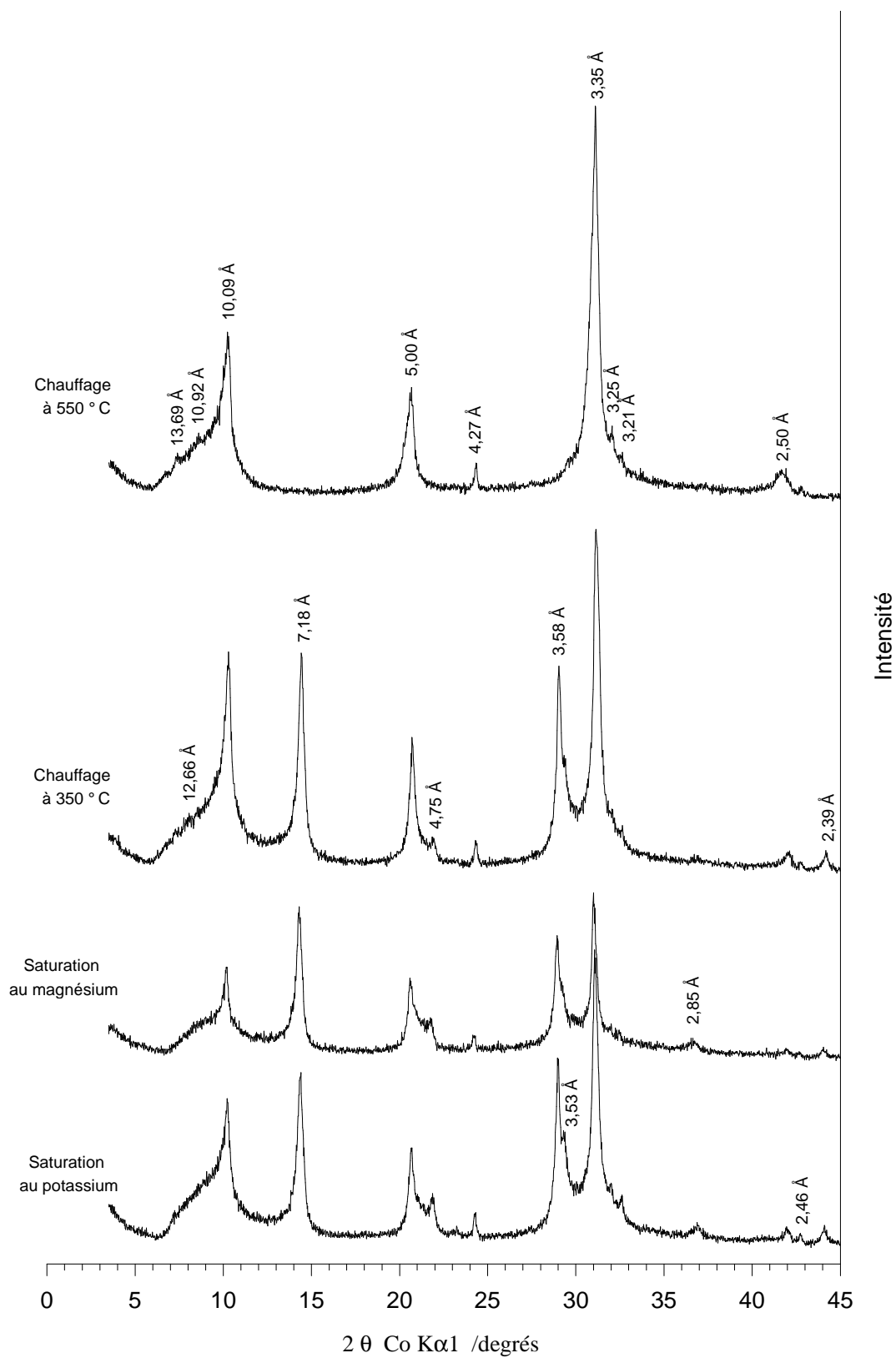


FIG. 17.3 – Spectres de rayons X de l'échantillon 2 après différents traitements.

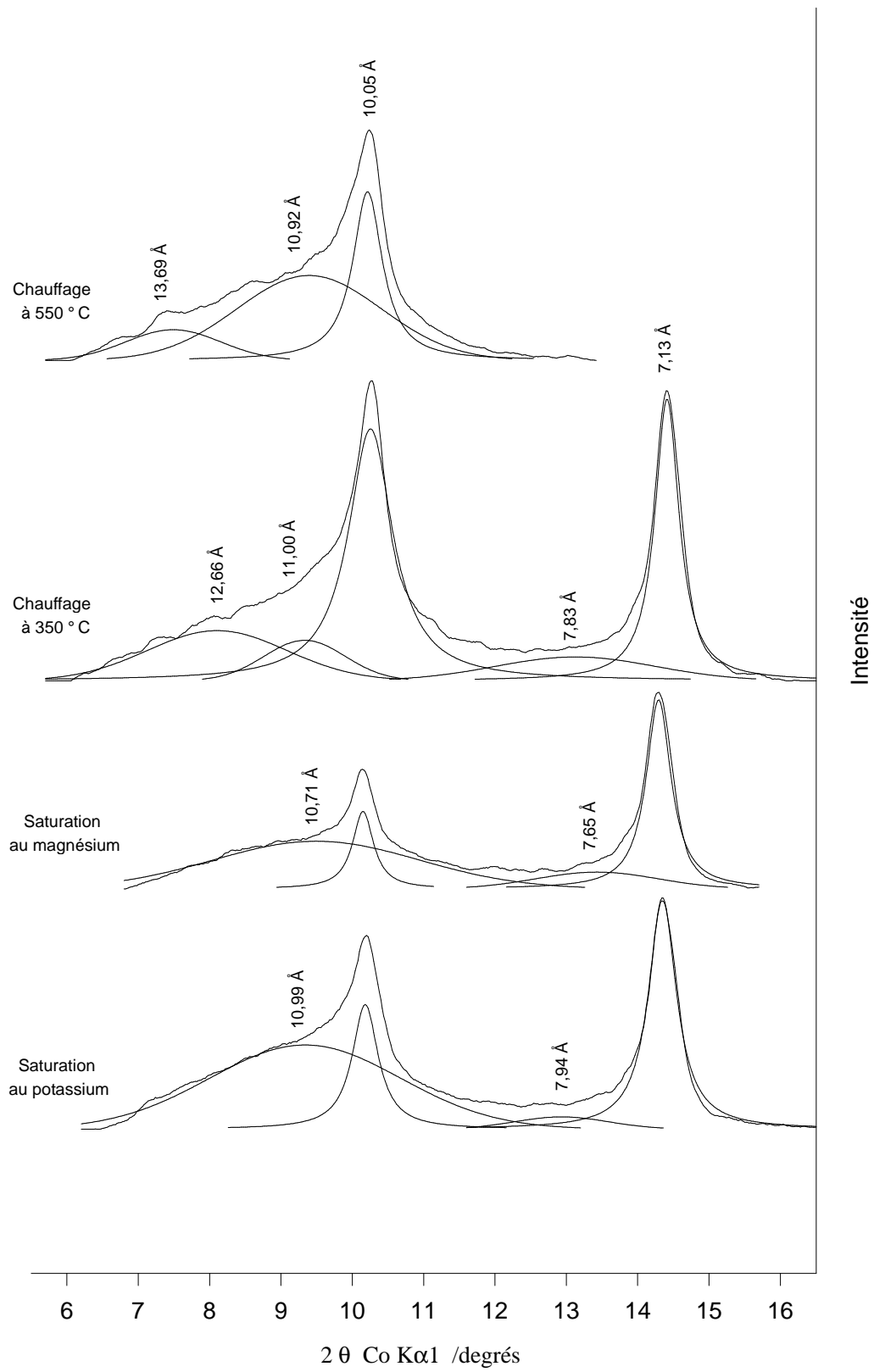


FIG. 17.4 – Déconvolution des spectres de rayons X de l'échantillon 2.

TABL. 17.2 – Paramètres de déconvolutions pour l'échantillon 2.

Traitements réalisés	Position des pics 2 θ Co K α 1 /degrés	Intensité relative	Surface /%
Saturation au potassium	9,34	263	51
	10,18	389	15
	12,93	38	4
(Recouvrement = 99,00 %)	14,35	723	30
Saturation au magnésium	9,58	161	50
	10,15	239	12
(Recouvrement = 96,96 %)	14,30	618	38
Chauffage à 350 °C	8,11	156	17
	9,33	126	8
	10,25	786	40
	13,13	74	9
Chauffage à 550 °C	14,41	880	25
	7,49	96	13
	9,39	265	55
(Recouvrement = 99,49 %)	10,21	526	32

TABL. 17.3 – Paramètres de déconvolutions pour l'échantillon 3.

Traitements réalisés	Position des pics 2 θ Co K α 1 /degrés	Intensité relative	Surface /%	
Saturation au potassium	7,32	82	3	
	9,30	364	55	
	10,21	400	14	
	12,97	69	7	
(Recouvrement = 99,49 %)	14,40	643	20	
	Saturation au magnésium	7,20	118	6
		8,98	282	46
(Recouvrement = 99,28 %)	10,27	361	13	
Chauffage à 450 °C	12,36	76	12	
	14,42	660	23	
	8,09	110	22	
	9,40	115	15	
(Recouvrement = 99,48 %)	10,24	414	47	
	11,45	51	9	
	14,43	144	7	
Chauffage à 550 °C	9,27	153	58	
	10,21	132	18	
(Recouvrement = 99,60 %)	10,43	330	24	

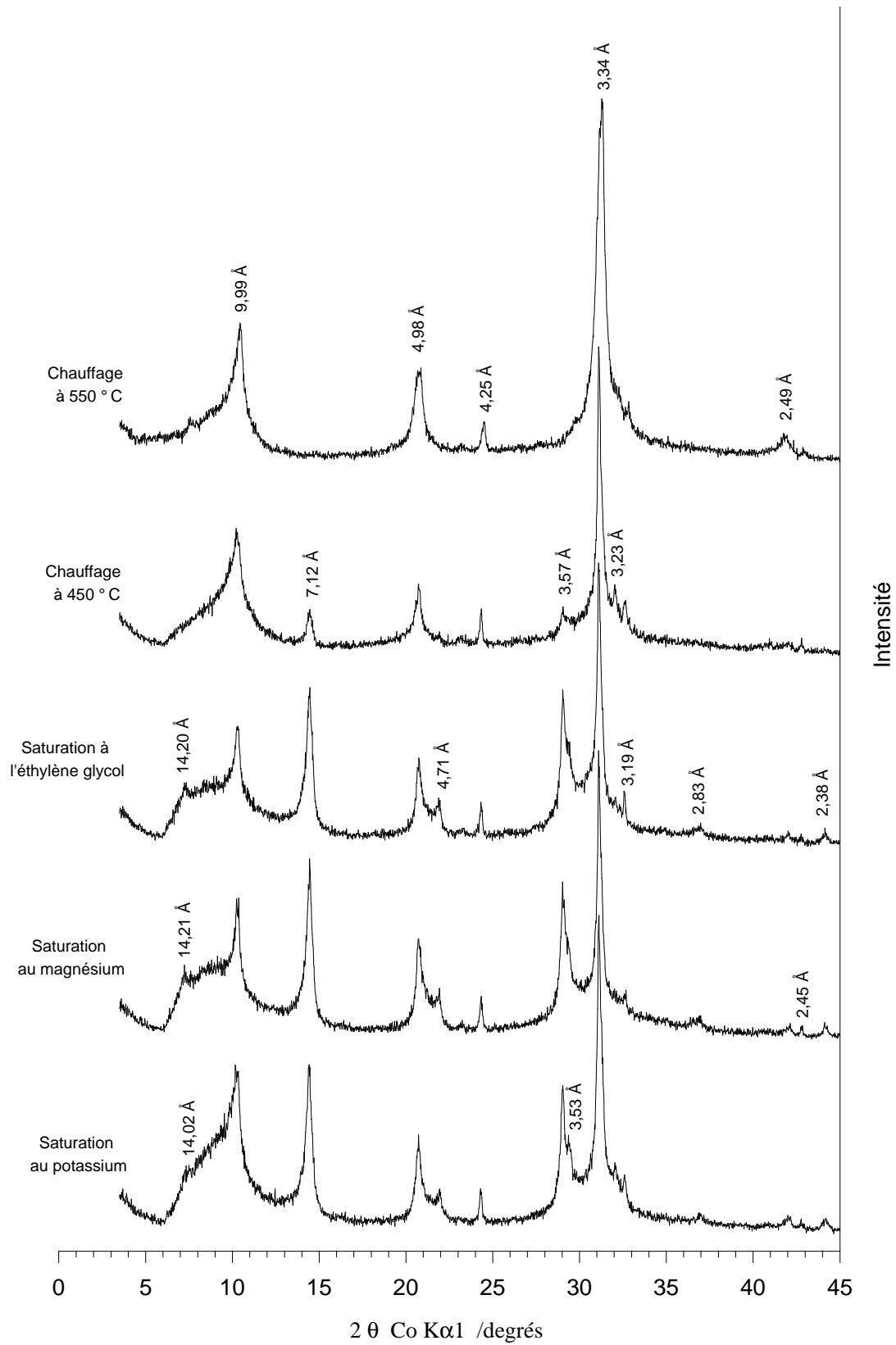


FIG. 17.5 – Spectres de rayons X de l'échantillon 3 après différents traitements.

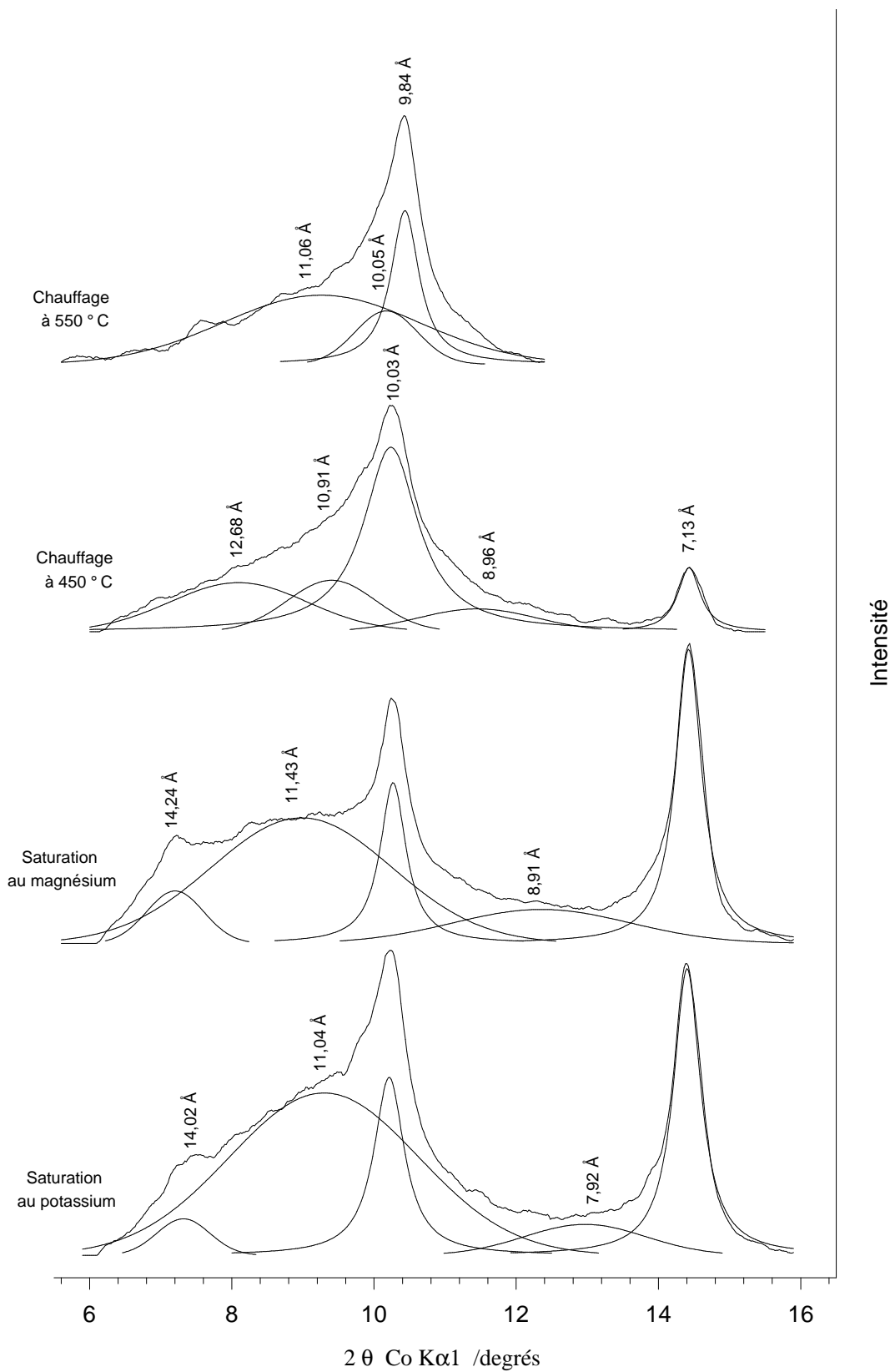


FIG. 17.6 – Déconvolution des spectres de rayons X de l'échantillon 3.

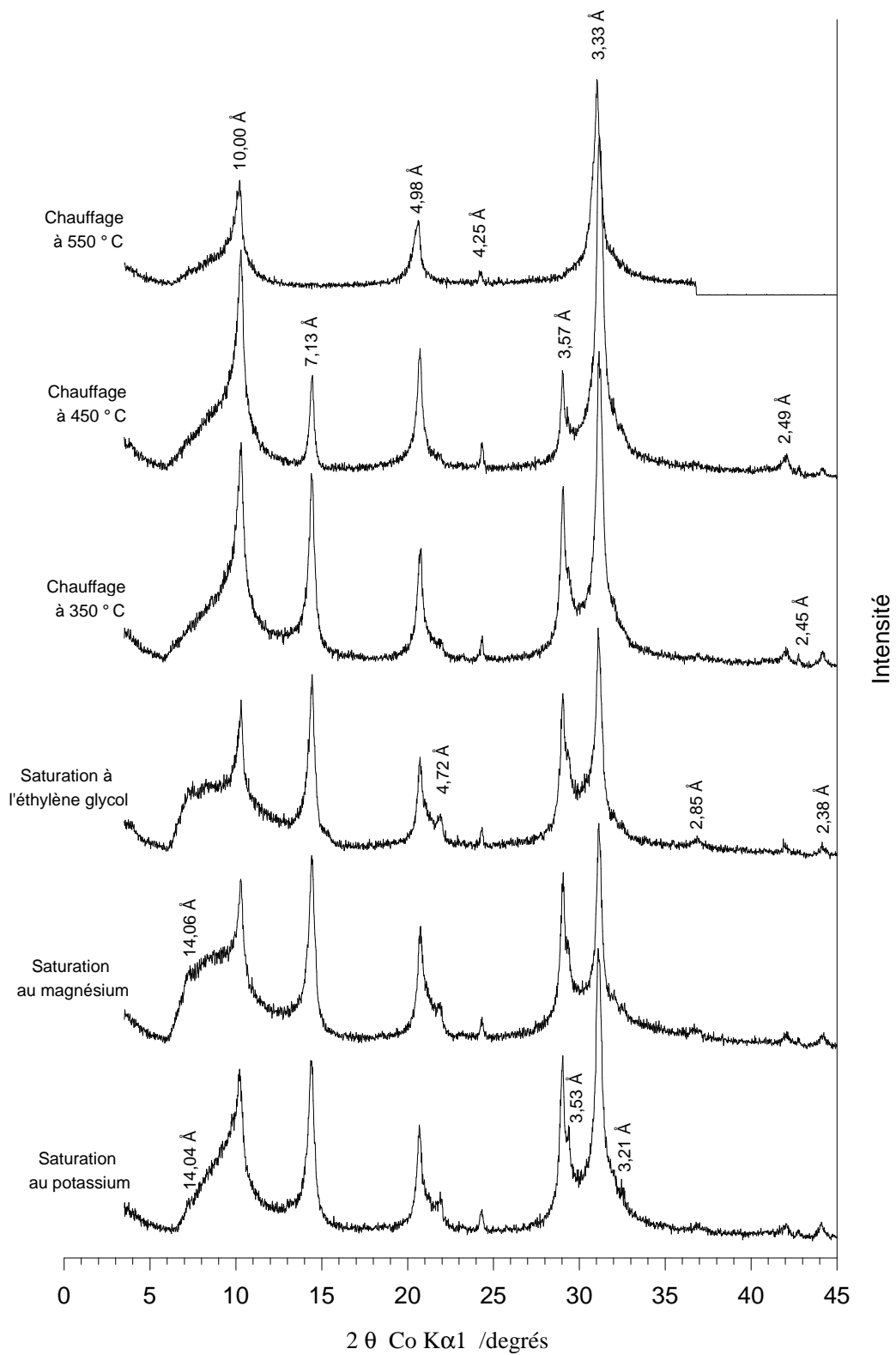


FIG. 17.7 – Spectres de rayons X de l'échantillon 4 après différents traitements.

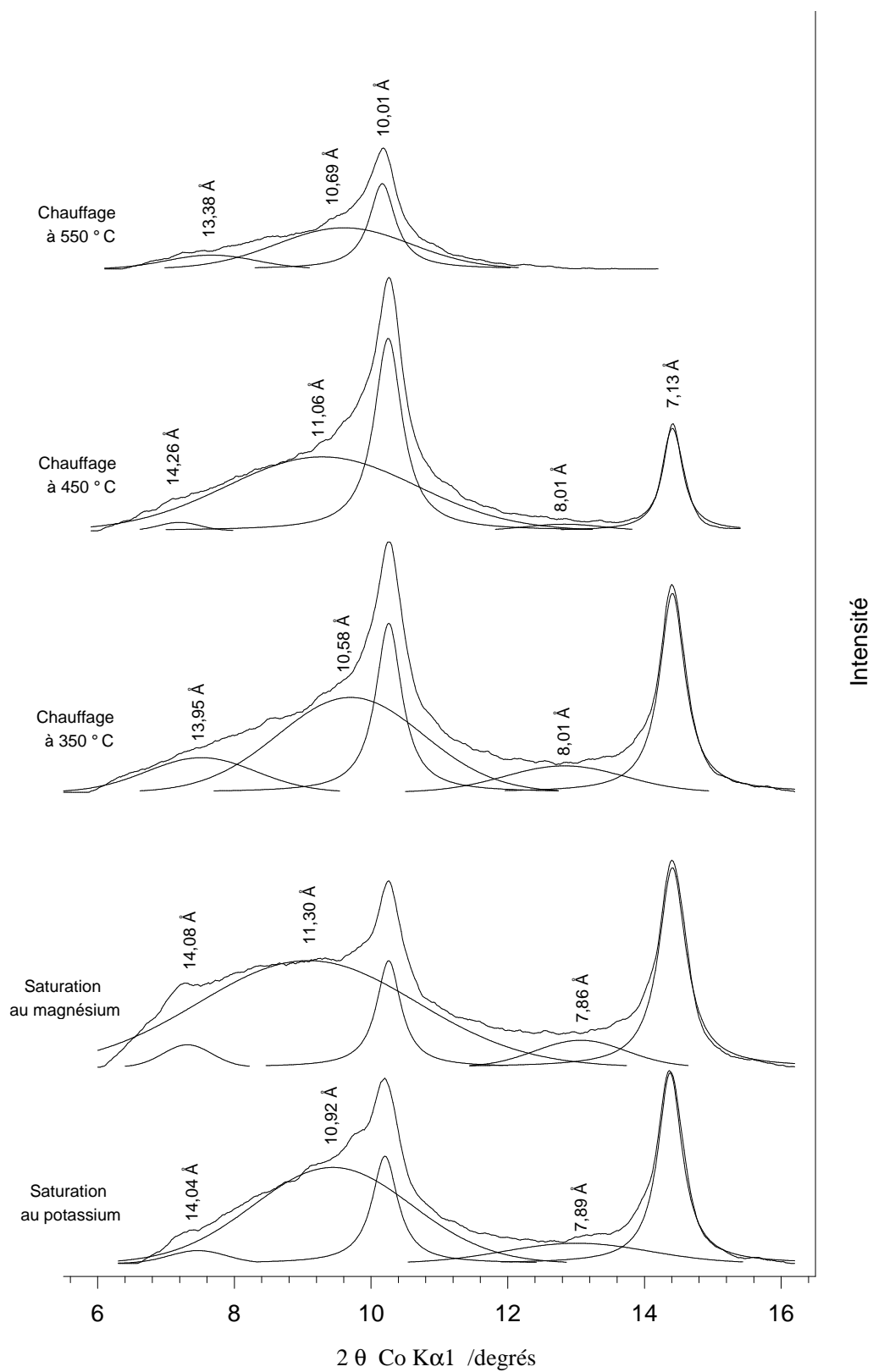


FIG. 17.8 – Déconvolution des spectres de rayons X de l'échantillon 4.

TABL. 17.4 – Paramètres de déconvolutions pour l'échantillon 4.

Traitements réalisés	Position des pics 2 θ Co K α 1 /degrés	Intensité relative	Surface /%
Saturation au potassium (Recouvrement = 99,23 %)	7,31	19	1
	9,40	358	54
	10,25	138	17
	10,20	413	14
	13,11	77	8
Saturation au magnésium (Recouvrement = 98,75 %)	14,37	720	23
	7,31	85	3
	9,08	407	60
	10,26	406	10
	13,07	102	6
Chauffage à 350 °C (Recouvrement = 99,60 %)	14,41	762	21
	7,52	132	11
	9,70	363	40
	10,26	646	19
	12,83	101	9
Chauffage à 450 °C (Recouvrement = 99,48 %)	14,41	761	21
	7,19	32	1
	9,28	282	54
	10,25	735	31
	12,83	25	2
Chauffage à 550 °C (Recouvrement = 99,64 %)	14,41	409	11
	7,66	53	12
	9,60	157	55
	10,16	326	33

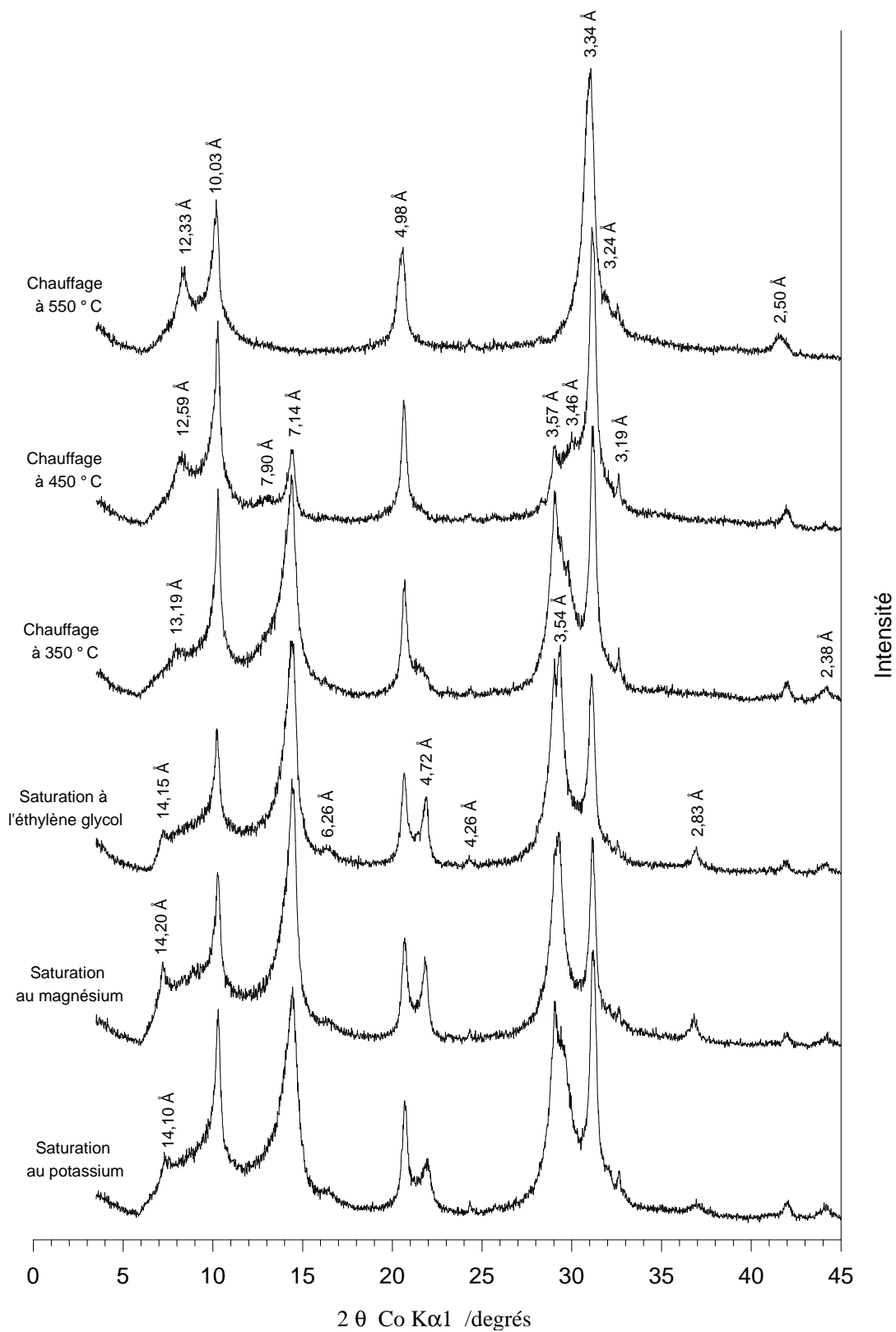


FIG. 17.9 – Spectres de rayons X de l'échantillon 5 après différents traitements.

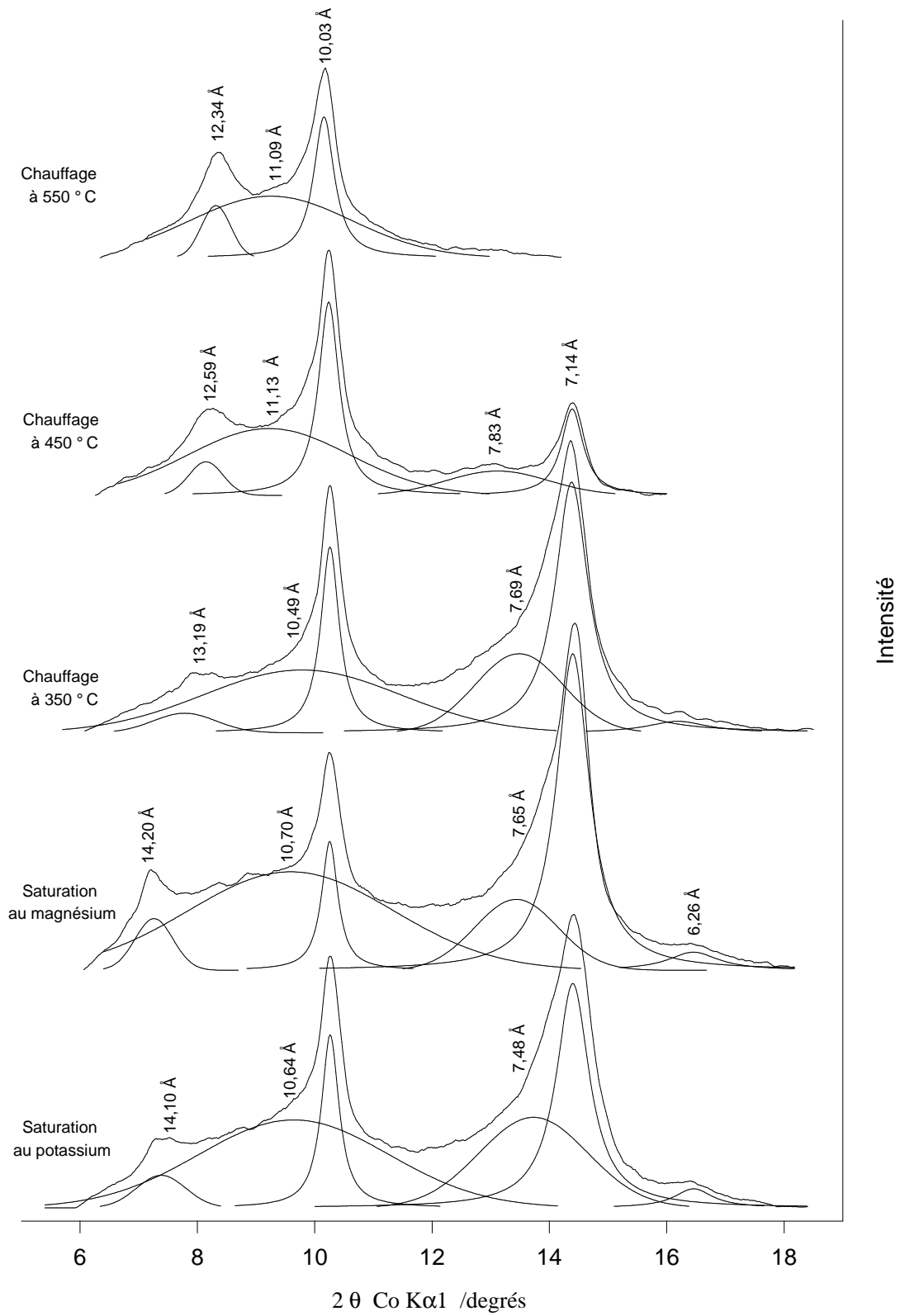


FIG. 17.10 – Déconvolution des spectres de rayons X de l'échantillon 5.

TABL. 17.5 – Paramètres de déconvolutions pour l'échantillon 5.

Traitements réalisés	Position des pics 2θ Co $K\alpha 1$ /degrés	Intensité relative	Surface /%
Saturation au potassium (Recouvrement = 99,47 %)	7,38	123	4
	9,64	333	37
	10,26	656	10
	13,73	343	22
	14,40	850	24
	16,46	72	2
Saturation au magnésium (Recouvrement = 99,01 %)	7,26	196	4
	9,59	373	42
	10,25	489	7
	13,44	269	12
	14,40	1200	32
	16,46	69	3
Chauffage à 350 °C (Recouvrement = 99,50 %)	7,78	74	3
	9,78	238	32
	10,26	705	13
	13,48	300	18
	14,38	950	31
	16,18	44	2
Chauffage à 450 °C (Recouvrement = 99,53 %)	8,15	127	5
	9,22	253	47
	10,24	733	26
	13,12	92	11
	14,39	328	12
Chauffage à 550 °C (Recouvrement = 99,34 %)	8,32	198	10
	9,25	234	63
	10,16	535	27

TABLE DES MATIÈRES

Avant-propos	5
Sommaire	7
1 Introduction	11
1.1 Les problèmes agronomiques et environnementaux liés à l'hydromorphie	11
1.2 Les processus bio-géochimiques d'oxydo-réduction dans les sols hydromorphes	13
1.2.1 La séquence classique d'oxydo-réduction	13
1.2.2 La validité des mesures du potentiel d'oxydo-réduction	14
1.2.3 Les minéraux ferrifères dans les sols hydromorphes	15

PREMIÈRE PARTIE
MATÉRIEL ET MÉTHODES

2 Le site d'étude	19
2.1 Présentation générale	19
2.2 Données pédologiques	22
2.2.1 Description du profil	22
2.2.2 Les caractères liés à l'oxydo-réduction	22
2.2.3 Les analyses granulométriques	23
2.2.4 Les analyses chimiques totales	24
2.2.5 La capacité d'échange cationique	26
2.2.6 Le carbone et l'azote	26
2.2.7 Les pH eau et KCl	26
2.3 Les données climatiques	27

3	Méthodologie pour l'étude de la solution du sol	31
3.1	La sonde multiparamétrique utilisée <i>in situ</i>	31
3.1.1	Caractéristiques des capteurs et calibrations	31
3.1.2	Installation sur le terrain	33
3.1.3	Programmation	34
3.2	Les analyses chimiques	34
4	La spectrométrie Mössbauer <i>in situ</i>	37
4.1	Les principes de l'effet Mössbauer	37
4.1.1	Aspects théoriques	38
4.1.2	Les paramètres d'interactions hyperfines	39
4.1.3	Analyse en réflexion et en transmission	40
4.2	Le spectromètre Mössbauer MIMOS–TERRA	40
4.2.1	L'appareil utilisé et son dispositif	40
4.2.2	La mise en place sur le terrain	43
4.3	Les spectres Mössbauer acquis sur le terrain	43
4.3.1	Sur la qualité des résultats	43
4.3.2	Les traitements réalisés sur les données	44
4.3.3	Aspects quantitatifs	44
5	L'étude par diffraction de rayons X	45
5.1	Les échantillons utilisés	45
5.2	Aspects techniques de l'instrumentation	45
5.3	Traitement des échantillons	46
6	Les extractions chimiques par dissolution sélective en cinétique sous atmosphère contrôlée	49
6.1	Introduction	49
6.2	Protocole expérimental	51
6.3	Intérêts et limites du protocole	51
6.4	Les échantillons de Fougères	52
7	La microscopie électronique à balayage	53

DEUXIÈME PARTIE

TRANSFORMATIONS MINÉRALOGIQUES

8	Les résultats obtenus par diffraction de rayons X	57
8.1	Les principaux minéraux reconnus	57
8.2	Les différents minéraux argileux	58
	Les argiles 1/1	58
	Les argiles 2/1	58
8.3	Discussion et interprétation des résultats	61

9	La spectroscopie Mössbauer <i>in situ</i> à Fougères	65
9.1	Résultats généraux	65
9.1.1	Rappel sur les rouilles vertes	65
9.1.2	Les espèces ferrifères identifiées <i>in situ</i>	67
9.2	La variabilité des rouilles vertes naturelles	72
9.3	Formation et transformations des rouilles vertes	75
9.3.1	Les variations avec la profondeur	75
9.3.2	La formation des rouilles vertes	77
9.3.3	Les transformations des rouilles vertes	78
9.3.4	Variations au cours du temps	79
10	La fraction argileuse et la capacité d'échange cationique	81
10.1	Étude de la fraction argileuse	81
10.1.1	La composition chimique totale	81
10.1.2	Les différences de composition chimique entre les fractions granulométriques	83
10.2	La CEC dans la fraction totale inférieure à 2 mm	83
10.3	La CEC dans la fraction argileuse	85
11	Les cinétiques d'extractions chimiques sélectives	87
11.1	Validité des résultats	87
11.2	L'horizon limoneux réductique	89
11.3	L'arène réductique	93
11.4	L'arène réoxydée	93
11.5	Interprétations générales	98
12	Les observations au microscope électronique à balayage	101
12.1	Les échantillons après traitements	101
12.2	L'échantillon brut de l'arène réductique	102
13	Synthèse de la partie sur la minéralogie du sol	109

TROISIÈME PARTIE GÉOCHIMIE DE LA SOLUTION DU SOL

14	Caractérisation géochimique de la solution du sol	113
14.1	Le suivi piézométrique	113
14.2	Les paramètres physico-chimiques	116
14.2.1	Première installation test	117
14.2.2	La température	119
14.2.3	Le pH	119
14.2.4	Le potentiel d'oxydo-réduction	121
14.2.5	Les autres paramètres mesurés	122

L'oxygène dissous	122
La conductivité électrique	123
14.3 La composition chimique	123
14.3.1 Les éléments majeurs	123
Le sodium	123
Le potassium	124
Le silicium	124
Le magnésium	125
Le calcium	125
L'aluminium	126
Le chlorure	126
14.3.2 Les mesures de fer et de sulfures	127
14.3.3 Les éléments mineurs	128
Les nitrates	128
Les sulfates	129
Les alcalinités carbonatées et non-carbonatées	130
15 Synthèse des données géochimiques acquises à Fougères	133
15.1 Rappel des données du problème	133
15.2 Les résultats des différentes saisons d'étude	134
15.2.1 Première période: d'octobre 1998 à fin juin 1999	134
15.2.2 Deuxième période: de juillet 1999 à fin septembre	137
15.2.3 Troisième période: d'octobre 1999 à septembre 2000	138
15.3 Synthèse globale	139
16 Équilibres phases minérales–solution du sol	143
16.1 Diagramme de POURBAIX Eh–pH	143
16.1.1 Aspects théoriques	143
16.1.2 Discussion	143
16.2 Le potentiel d'oxydo–réduction critique	145
16.2.1 Définition	145
16.2.2 Résultats	146
16.2.3 Variation du pe et du pH avec la profondeur	149
16.3 Les équilibres entre les sulfates et les sulfures	149
16.4 Le calcul des activités des espèces chimiques en solution	150
16.4.1 Le programme EQUIL(<i>T</i>)	150
16.4.2 Résultats des calculs thermodynamiques	152
16.5 Les équilibres minéraux–solution	154
16.5.1 Les différentes phases ferrifères prises individuellement	154
Première saison: de fin février à mi-juillet 1999	156
Deuxième saison: de mi-juillet 1999 à mi-octobre 1999	156
Troisième saison: de mi-octobre 1999 à juin 2000	156
16.5.2 Transformations entre phases ferrifères	156
16.6 Conclusion	157

17 Synthèse et conclusions générales	161
17.1 Synthèse des résultats	161
17.2 Conclusions et perspectives	164

ANNEXES

Table des matières	185
Table des figures	191
Liste des tableaux	197
Références bibliographiques	199

TABLE DES FIGURES

2.1	Localisation du site d'étude en Bretagne.	20
2.2	Composition granulométrique en g.kg^{-1} en fonction de la profondeur de prélèvement en cm.	23
2.3	Composition chimique totale en éléments majeurs en mmol.kg^{-1} en fonction de la profondeur en cm.	25
2.4	Les précipitations journalières sont représentées par des barres verticales noires (échelle sur l'axe gauche) tandis que les précipitations moyennes mensuelles sont symbolisées par des triangles (échelle sur l'axe droit).	28
2.5	Intensité des précipitations relevées à la station de Fougères dans le cadre du programme RENECOFOR. Les valeurs, exprimées en mm, correspondent à la quantité maximale d'eau recueillie en 6 minutes au cours de la journée.	29
2.6	Températures journalières maximales (en trait plein) et minimales (en pointillé) en $^{\circ}\text{C}$ relevées à la station de Fougères dans le cadre du programme RENECOFOR.	30
3.1	Schéma du dispositif de terrain de la sonde multiparamétrique.	32
4.1	Schéma des transitions nucléaires et du spectre Mössbauer correspondant.	38
4.2	Schéma simplifié du spectromètre Mössbauer miniaturisé.	41
4.3	Photographies du tube en PVC. Celui-ci est percé de fenêtre en plexiglass sur toute sa longueur. Le spectromètre Mössbauer est ensuite descendu dans le tube sur son chariot pour être placé devant une fenêtre et acquérir un spectre.	41
4.4	Sur la droite, le spectromètre Mössbauer miniaturisé est présenté sur son chariot en haut du tube en PVC. Il peut être descendu dans le tube et reste relié à la carte d'acquisition par un long câble plat.	42
7.1	Représentation synthétique du dispositif de suivi sur le terrain.	54

8.1	Superposition des spectres de rayons X de l'échantillon 5.	59
8.2	Déconvolution des spectres de rayons X de l'échantillon 5.	60
9.1	Spectre Mössbauer acquis le 26 décembre 1998 sur le terrain à 106 cm de profondeur.	68
9.2	Spectre Mössbauer acquis le 2 février 1999 sur le terrain à 103 cm de profondeur.	68
9.3	Spectre Mössbauer acquis le 26 octobre 1998 sur le terrain à 100 cm de profondeur.	69
9.4	Représentation des coordonnées de minéraux argileux ferrifères dans un diagramme déplacement isomérique δ en fonction de l'effet quadrupolaire ΔE_Q . Le champ des valeurs des échantillons de Fougères est entouré par une ellipse.	71
9.5	Spectre Mössbauer acquis le 31 décembre 1998 sur le terrain à 98 cm de profondeur.	72
9.6	Spectre Mössbauer acquis le 28 octobre 1998 sur le terrain à 87 cm de profondeur.	73
9.7	Spectre Mössbauer acquis le 21 décembre 1998 sur le terrain à 83 cm de profondeur.	74
9.8	Spectre Mössbauer acquis le 11 janvier 1999 sur le terrain à 78 cm de profondeur.	74
9.9	Spectre Mössbauer acquis le 5 janvier 1999 sur le terrain à 48 cm de profondeur.	75
9.10	Pour chaque profondeur étudiée, les valeurs minimum, maximum et moyennes du rapport $x = \text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{tot}}$ sont reliées entre elles par une ligne continue horizontale. Les flèches verticales correspondent aux valeurs de x et aux formules chimiques écrites au dessus. Enfin, les limites des horizons sont représentées en pointillé ainsi que leurs dénominations.	76
9.11	Variations du rapport $x = \text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{tot}}$ au cours du temps et à différentes profondeurs. Les lignes pointillées correspondent aux valeurs 1/3 et 2/3 du rapport x ; les formules chimiques simplifiées correspondantes sont indiquées au dessus. La flèche dans le diagramme à 78 cm indique l'absence de minéraux ferrifères à ce point à ce moment là.	80
10.1	Composition chimique totale en éléments majeurs (en mmol.kg^{-1}) pour la fraction argileuse en fonction de la profondeur (en cm).	82
10.2	Mesures des capacités d'échanges cationiques des phases inférieures à 2 mm et inférieures à 2 μm exprimées en mmol.kg^{-1} en fonction de la profondeur (en cm). Le profil granulométrique des argiles est également rappelé.	86
11.1	Extractions sélectives en cinétique par les réactifs citrate–bicarbonate et citrate–bicarbonate–dithionite sur l'échantillon provenant du limon réductique.	90

11.2	Rapport molaire entre les différents éléments en fonction de la durée d'extraction par le CB et le CBD.	91
11.3	Extractions sélectives en cinétique par les réactifs citrate–bicarbonate et citrate–bicarbonate–dithionite sur l'échantillon provenant de l'arène réductique.	94
11.4	Extractions sélectives en cinétique par les réactifs citrate–bicarbonate et citrate–bicarbonate–dithionite sur l'échantillon provenant de l'arène réoxydée.	95
11.5	Diagramme normalisé des cinétiques de dissolution de deux éléments d'après Trolard (1995).	96
11.6	Cinétique entre les couples d'éléments des fractions extraites rapportées aux fractions totales.	97
12.1	Premier type de faciès observé sur un échantillon de l'arène réductique après des sédimentations successives en conditions contrôlées ; la croix blanche indique le point visé par la microsonde X.	102
12.2	Second faciès type reconnu dans un échantillon de l'arène réductique après des sédimentations successives en conditions contrôlées ; la croix blanche indique le point visé par la microsonde X.	103
12.3	L'altération en cours des minéraux ; les croix noires représentent les points d'analyses par microsonde X dont les résultats sont présentés dans le tableau 12.2.	104
12.4	Image obtenue par microscopie électronique à balayage d'un minéral ferrifère ; les différents points d'analyses par microsonde X sont numérotés et présentés dans le tableau 12.3.	105
12.5	Troisième image acquise par microscopie électronique à balayage.	107
14.1	Profondeur piézométrique de la nappe sur le site de Fougères (ligne pleine). Les précipitations journalières sont également reportées (échelle sur l'axe de droite).	114
14.2	Équilibration des paramètres pe, pH et oxygène dissous au cours de la première installation test de faisabilité.	116
14.3	Influence des événements pluvieux sur les mesures de pH, de pe et de conductivité électrique au cours d'une période d'étude de seize jours.	118
14.4	Températures mesurées par la sonde multiparamétrique sur les eaux libres de la nappe, à 70 cm de profondeur au cours de la période d'étude.	118
14.5	pH mesuré sur les eaux libres de la nappe par la sonde multiparamétrique, à 70 cm de profondeur, durant la période étudiée.	120
14.6	Potentiel d'oxydo–réduction mesuré sur les eaux libres de la nappe, à 70 cm de profondeur, par la sonde multiparamétrique durant la période d'étude.	122
14.7	Concentrations en potassium, en sodium et en silicium des eaux de la nappe au cours du temps. Les prélèvements ont été effectués à 70 cm de profondeur dans la cellule de mesure de la sonde multiparamétrique.	124

14.8	Concentrations en magnésium, en calcium et en aluminium des eaux de la nappe au cours du temps mesurées à partir de prélèvement réalisés à 70 cm de profondeur.	125
14.9	Concentration en chlorures des eaux de la nappe, à 70 cm de profondeur.	126
14.10	Concentration des eaux de la nappe en fer et en sulfures solubles, à 70 cm de profondeur, pendant la période étudiée allant de la fin février 1999 jusqu'à début juin 2000.	127
14.11	Concentrations en nitrates des eaux de la nappe mesurées au cours du temps à partir de prélèvement réalisés à 70 cm de profondeur. . .	129
14.12	Concentrations en sulfates des eaux de la nappe mesurées au cours du temps à partir de prélèvement réalisés à 70 cm de profondeur. . .	130
14.13	Alcalinités carbonatées et non-carbonatées des eaux de la nappe mesurées au cours du temps à partir de prélèvement réalisés à 70 cm de profondeur.	131
15.1	Concentrations, en mmol.l^{-1} , des éléments majeurs de la solution du sol prélevée à 70 cm dans la cellule de mesure en fonction de la profondeur de la nappe.	135
15.2	Concentrations en sulfates et en sulfures au cours de la période d'étude.	136
15.3	Concentrations en fer, en sulfates, en nitrates et en sulfures en fonction du pH et du potentiel d'oxydo-réduction.	140
16.1	Diagramme Eh-pH des mesures réalisées à Fougères. Les équations des droites d'équilibre sont présentées dans le tableau 16.1. Le rapport des activités des espèces chimiques vaut 1.	144
16.2	Mesures des potentiels d'oxydo-réduction et du pH des eaux de la nappe au cours du temps. Les droites correspondent aux réactions d'équilibre pour les valeurs de $p_{e_{critique}}$ reportées dans le tableau 16.2.	147
16.3	Valeurs du p_e et du pH des eaux de la nappe en fonction de la profondeur de celle-ci uniquement pour les prélèvements effectués à la profondeur de 70 cm.	149
16.4	Valeurs des potentiels d'oxydo-réduction et du pH des eaux de la nappe. Les droites correspondent à la réaction d'équilibre du couple $\text{SO}_4^{2-}/\text{S}^{2-}$ pour différents rapports des activités a de ces espèces. . . .	151
16.5	Différence entre les logarithmes des produits ioniques Q et des constantes de stabilité K de plusieurs espèces ferrifères au cours de la période d'étude.	155
16.6	Champs de stabilité et droites de transformation de trois types de rouilles vertes dans un diagramme p_e -pH. Les mesures réalisées sur les eaux du sol de Fougères sont dessinées de façon simplifiée. Les Valeurs les Plus Fréquentes (V.P.F.) sont également précisées. Les droites d'équilibres sont calculées à partir des valeurs thermodynamiques compilées par Bourrié et al. (1999).	158
17.1	Spectres de rayons X de l'échantillon 1 après différents traitements. .	170
17.2	Déconvolution des spectres de rayons X de l'échantillon 1.	171
17.3	Spectres de rayons X de l'échantillon 2 après différents traitements. .	173

17.4	Déconvolution des spectres de rayons X de l'échantillon 2.	174
17.5	Spectres de rayons X de l'échantillon 3 après différents traitements. .	176
17.6	Déconvolution des spectres de rayons X de l'échantillon 3.	177
17.7	Spectres de rayons X de l'échantillon 4 après différents traitements. .	178
17.8	Déconvolution des spectres de rayons X de l'échantillon 4.	179
17.9	Spectres de rayons X de l'échantillon 5 après différents traitements. .	181
17.10	Déconvolution des spectres de rayons X de l'échantillon 5.	182

LISTE DES TABLEAUX

2.1 Concentrations des éléments majeurs du granite de Fougères en grammes pour 100 grammes (<i>i.e.</i> en %) et en mmol.kg^{-1} ; d'après la notice de la carte géologique de la feuille de Fougères, BRGM.	21
2.2 pH_{eau} et pH_{KCl} en fonction de la profondeur en cm. Concentrations en carbone et azote en mmol.kg^{-1} et rapport C/N.	26
5.1 Profondeur et nature des horizons lors du prélèvement des échantillons pour l'étude par diffraction de rayons X.	46
8.1 Tableau synoptique des raies, exprimées en angström, des différents minéraux clairement identifiés sur les cinq échantillons.	61
9.1 Moyennes des paramètres d'interactions hyperfines pour chaque point précis de sol analysé à plusieurs reprises.	73
9.2 Valeurs moyennes et extrêmes du rapport $x = \text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{tot.}$ pour les différents points du sol analysés au cours du temps.	76
10.1 Concentrations des différents ions échangeables et capacité d'échange des cations en cmol.kg^{-1} selon la profondeur exprimée en cm. Méthode d'échange au chlorure d'ammonium. La fraction considérée est celle inférieure à 2 mm.	84
10.2 Capacité d'échange totale des cations en cmol.kg^{-1} selon la profondeur exprimée en cm. Méthode d'échange à la cobaltihexamine sur la fraction inférieure à 2 mm.	84
10.3 Capacité d'échange totale des cations en cmol.kg^{-1} selon la profondeur exprimée en cm. Méthode d'échange à la cobaltihexamine sur la fraction argileuse.	85
11.1 Rapport des concentrations extraites par le citrate-bicarbonate sur les concentrations totales mesurées par ICP-AES.	88
11.2 Rapport des concentrations extraites par le citrate-bicarbonate-dithionite sur les concentrations totales mesurées par ICP-AES.	88

12.1	Composition chimique par microsonde X des points d'analyses représentés par une croix sur les figures 12.1 et 12.2.	103
12.2	Composition chimique par microsonde X des points d'analyses représentés par une croix sur la figure 12.3 et numéroté 1 et 2.	105
12.3	Analyse chimique par microsonde X des points représentés par une croix et numérotés 1, 2 et 3 sur la figure 12.4.	106
12.4	Analyse chimique par microsonde X des points représentés par une croix et numérotés 1, 2 et 3 sur la figure 12.5.	107
16.1	Équations et constantes de stabilité des réactions d'équilibres utilisées pour construire le diagramme de POURBAIX de la figure 16.1.	145
16.2	Équations et données thermodynamiques (Trolard et Bourrié, 1999) de quelques réactions standard utilisées dans la figure 16.2.	148
16.3	Exemple de résultats fournis par le programme EQUIL(T) pour l'échantillon du 19 janvier 2000.	153
16.4	Équations de réactions de la goëthite, de l'hydroxyde ferreux ainsi que de trois rouilles vertes, avec des rapports $x = 1/3, 1/2$ et $2/3$	154
17.1	Paramètres de déconvolutions pour l'échantillon 1.	172
17.2	Paramètres de déconvolutions pour l'échantillon 2.	175
17.3	Paramètres de déconvolutions pour l'échantillon 3.	175
17.4	Paramètres de déconvolutions pour l'échantillon 4.	180
17.5	Paramètres de déconvolutions pour l'échantillon 5.	183

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- ABDELMOULA, M., TROLARD, F., BOURRIÉ, G., et GÉNIN J.-M.R. (1998). « Evidence for the Fe(II)–Fe(III) green rust "fougerite" mineral occurrence in a hydro-morphic soil and its transformation with depth ». *Hyperfine interactions*, 112:235–238.
- ALLMANN, R. (1968). « The crystal structure of pyroaurite ». *Acta crystallographica*, B24:972–977.
- AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION (1975). *Standard methods for the examination of water and waste water*. A.P.H.A., A.W.W.A. et W.P.C.F., 14^e édition.
- AUROUSSEAU, P., BOURRIÉ, G., et CURMI, P. (1987). « Organisation, minéralogie et dynamique de l'aluminium dans les sols acides et podzoliques en climat tempéré et océanique. Exemple du Massif Armoricaïn, France ». Dans *Podzols et podzolisation*, pages 85–105. D. Righi et A. Chauvel (Eds), AFES–INRA, 10–11 avril 1986, Poitiers.
- AUROUSSEAU, P., CURMI, P., BOUILLE, S., et CHARPENTIER, S. (1983). « Les vermiculites hydroxy–alumineuses du Massif Armoricaïn (France). Approches minéralogique, microanalytique et thermodynamique ». *Geoderma*, 31:17–40.
- BACHELARD, D. et ROBAIN, H. (1985). « Contribution à l'étude des sols de la forêt de Fougères. Analyse structurale, caractérisation physique et chimique de certains volumes pédologiques ». Mémoire DAA, École Nationale Supérieure Agronomique de Rennes.
- BADAUT, D., BESSON, G., DECARREAU, A., et RAUTUREAU, R. (1985). « Occurrence of a ferrous, trioctahedral smectite in recent sediments of atlantis II deep, red sea ». *Clay minerals*, 20:389–404.
- BADAUT, D., DECARREAU, A., et BESSON, G. (1992). « Ferripyrophyllite and related Fe³⁺–rich 2:1 clays in recent deposits of atlantis II deep, red sea ». *Clay minerals*, 27:227–244.
- BAIZE, D. et GIRARD, M.-C. (1995). *Référentiel pédologique. Les principaux sols d'Europe*. AFES–INRA, Paris.
- BENALI, O., ABDELMOULA, M., REFAIT PH., et GÉNIN J.-M.R. (2001). « Effect of orthophosphate on the oxidation products of Fe(II)–Fe(III) hydroxycarbonate:

- the transformation of green rust to ferrihydrite ». *Geochimica et cosmochimica acta*, 65(11):1715–1726.
- BERNAL, J. O., DASGUPTA, D. R., et MACKAY, A. L. (1959). « The oxides and hydroxides of iron and their structural interrelationships ». *Clay minerals bulletin*, 4:15–30.
- BERTHELIN, J., LEYVAL, C., et TOUTAIN, F. (1994). « Biologie des sols. Rôle des organismes dans l'altération et l'humification ». Dans *Pédologie : 2. Constituants et propriétés du sol*, pages 143–237. M. Bonneau et B. Souchier, 2^e édition, Masson.
- BORGGAARD, O. K. (1976). « Selective extraction of amorphous iron oxides by EDTA from a mixture of amorphous iron oxide, goethite and hematite ». *Journal of soil science*, 27:478–486.
- BORGGAARD, O. K. (1982). « Influence of iron oxides on the surface area of soil ». *Journal of soil science*, 33:443–449.
- BORGGAARD, O. K. (1988). « Phase identification by selective dissolution techniques ». Dans *Iron in soil and clay minerals*, pages 83–98. J.W. Stucki, B.A. Goodman et U. Schwertmann editors, Dordrecht Reidel publishing company.
- BOULÈGUE, J. (1977). « Equilibria in a sulfide rich water from Enghien–les–Bains ». *Geochimica et cosmochimica acta*, 41:1751–1758.
- BOULÈGUE, J. (1978). *Géochimie du soufre dans les milieux réducteurs*. Thèse de doctorat d'état, Université de Paris VII.
- BOURRIÉ, G. (1976). « Relations entre le pH, l'alcalinité et les équilibres de CO₂ dans les eaux naturelles ». *Science du sol*, 3:145–159.
- BOURRIÉ, G. (1981). « Geochemistry of spring waters. Seasonal variations and aluminium control ». Dans *7th international clay conference, developments in sedimentology, n° 35*, volume 35, pages 459–473. van Olphen et Veniale editors, Elsevier.
- BOURRIÉ, G., TROLARD, F., GÉNIN J.-M.R., JAFFREZIC, A., MAÎTRE, V., et ABDELMOULA, M. (1999). « Iron control by equilibria between hydroxy–green rusts and solutions in hydromorphic soils ». *Geochimica et cosmochimica acta*, 63(19/20):3417–3427.
- BRATSCH, S. G. (1989). « Standard electrode potentials and temperature coefficients in water at 298.15 K ». *Journal of physical and chemical reference data*, 18:1–21.
- BRINDLEY, G. W. (1980). *Crystal structures of clay minerals and their X ray identification*. G.W. Brindley et G. Brown editors, mineralogical society, London.
- BRINDLEY, G. W. et BISCH, D. L. (1976). « Green rust: a pyroaurite type structure ». *Nature*, 263:353.
- BRINKMAN, R. (1970). « Ferrollysis: a hydromorphic soil forming process ». *Geoderma*, 10:199–206.
- CAILLÈRE, S., HÉNIN, S., et RAUTUREAU, M. (1982). *Minéralogie des argiles*. Masson, 2^e édition.
- CARTEAUX, L. (1998). « Automatisation de titrations d'alcalinités ou d'acidité sur eaux naturelles. Programmation à l'aide du logiciel Labview® (National Instruments) pour windows ». Rapport Technique, INRA Rennes – Unité sols et Agronomie de Rennes – Quimper.

- CHARLOT, G. (1966). *Les méthodes de la chimie analytique*. Masson, 5^e édition.
- COPPENET, M., GOLVEN, J., SIMON, J.-C., LE CORRE, L., et LE ROY, M. (1993). « Évolution chimique des sols en exploitations d'élevage intensif : exemple du Finistère ». *Agronomie*, 13:77–83.
- CORNELL, R. M. et SCHWERTMANN, U. (1996). *The iron oxides: Structure, properties, reactions, occurrences and uses*. VCH, Weinheim, Basel, New York, 599 pp.
- CRIAUD, A. (1983). *Phénomènes d'oxydo-réduction et métaux en traces dans les eaux minérales carbogazeuses du Massif Central*. Thèse de doctorat de spécialité en géochimie, Université de Paris VII.
- CURMI, P. (1979). *Altération et différenciation pédologique sur granite en Bretagne. Étude d'une toposéquence*. Thèse de doctorat ingénieur, École Nationale Supérieure Agronomique et Université de Rennes.
- CUTTNER, A. H., MAN, V., CRANSHAW, T. E., et LONGWORTH, G. (1990). « A Mössbauer study of green rust precipitates: I. Preparations from sulphate solutions ». *Clay minerals*, 25:289–301.
- DEB, B. C. (1950). « The estimation of free iron oxides in soils and their removal ». *Journal of soil science*, 1:212–220.
- DÉTOURNAY, J., DE MIRANDA, L., DÉRIÉ, R., et GHODSI, M. (1975). « The region of stability of green rust II in the electrochemical E–pH equilibrium diagram of iron in sulfate medium ». *Corrosion science*, 15:295–306.
- DOMMERGUES, Y. et MANGENOT, F. (1970). *Écologie microbienne des sols*. Masson.
- DRISSI, S. H., REFAIT PH., ABDELMOULA, M., et GÉNIN J.-M.R. (1995). « Preparation and thermodynamic properties of Fe(II)–Fe(III) hydroxide–carbonate (green rust one); Pourbaix diagram of iron in carbonate-containing aqueous media ». *Corrosion science*, 37:2025–2041.
- DRISSI, S. H., REFAIT PH., et GÉNIN J.-M.R. (1994). « The oxidation of Fe(OH)₂ in the presence of carbonate ions: structure of carbonate green rust one ». *Hyperfine interactions*, 90:395–400.
- DRITS, V. A. et MANCEAU, A. (2000). « A model for the mechanism of Fe³⁺ to Fe²⁺ reduction in dioctahedral smectites ». *Clays and clay minerals*, 48(2):185–195.
- DUCHAUFOR, P. (1997). *Abrégé de pédologie. Sol, végétation, environnement*. Masson, 5^e édition.
- ELEUTERIUS, L. N. (1980). « A rapid *in situ* method of extracting water from tidal marsh soils ». *Soil science society american journal*, 44:884–886.
- ESPIAU, P. et PÉDRO, G. (1983). « Étude du phénomène de ferrololyse par voie expérimentale. Production d'acidité d'échange et mise en évidence du rôle catalytique des minéraux argileux ». *Science du sol*, 3–4:173–184.
- ESTÉOULE-CHOUX, J. (1967). *Contribution à l'étude des argiles du Massif Armoricain. Argiles des altérations et argiles des bassins sédimentaires tertiaires*. Thèse de doctorat, Université de Rennes.
- FANNING, D. S., RABENHORST, M. C., MAY, L., et WAGNER, D. P. (1989). « Oxidation state of iron in glauconite from oxidized and reduced zones of soil–geologic columns ». *Clays and clay minerals*, 37(1):59–64.

- FRITZ, B. (1975). « Étude thermodynamique et simulation des réactions entre minéraux et solutions. Application à la géochimie des altérations et des eaux continentales ». *Mémoire sciences géologiques*, 41:152.
- FRITZ, B. (1981). « Étude thermodynamique et modélisation des réactions hydrothermales et diagénétiques ». *Mémoire sciences géologiques*, 65:197.
- GÉNIN, J.-M. R., BOURRIÉ, G., TROLARD, F., ABDELMOULA, M., JAFFREZIC, A., REFAIT PH., MAÎTRE, V., HUMBERT, B., et HERBILLON, A. J. (1998a). « Thermodynamic equilibria in aqueous suspensions of synthetic and natural Fe(II)–Fe(III) green rusts: occurrences of the mineral in hydromorphic soils ». *Environmental science and technology*, 32(8).
- GÉNIN, J.-M. R., OLOWE, A. A., BENBOUZID–ROLLET, N.D., PRIEUR, D., CONFENTE, M., et RESIAK, B. (1991). « The simultaneous presence of green rust 2 and sulfate reducing bacteria in the corrosion of steel sheet piles in a harbour area ». *Hyperfine interactions*, 69:875–878.
- GÉNIN, J.-M. R., REFAIT PH., BOURRIÉ, G., ABDELMOULA, M., et TROLARD, F. (2001). « Structure and stability of the Fe(II)–Fe(III) green rust "fougerite" mineral and its potential for reducing pollutants in soils solutions ». *Applied geochemistry*, 16:559–570.
- GÉNIN, J.-M. R., REFAIT, PH., SIMON, L., et DRISSI, S. H. (1998b). « Preparation and Eh–pH diagrams of Fe(II)–Fe(III) green rust compounds; hyperfine interaction characteristics and stoichiometry of hydroxy–chloride, –sulphate and –carbonate ». *Hyperfine interactions*, 111:313–318.
- GREGORI, D. A. et MERCADER, R. C. (1994). « Mössbauer study of some argentinian chlorites ». *Hyperfine interactions*, 83:495–498.
- HANSEN, H. C. B. (1989). « Composition, stabilization and light absorption of Fe(II)–Fe(III) hydroxycarbonate ("green rust") ». *Clay minerals*, 24:663–669.
- HANSEN, H. C. B., GULDBERG, S., ERBS, M., et KOCH, C. B. (2001). « Kinetics of nitrate reduction by green rust – effects of interlayer anion and Fe(II):Fe(III) ratio ». *Applied clay science*, 18:81–91.
- HANSEN, H. C. B. et KOCH, C. B. (1995). « Synthesis and characterization of pyroaurite ». *Applied clay science*, 10:5–19.
- HANSEN, H. C. B., KOCH, C. B., NANCKE–KROGH, H., BORGGAARD, O. K., et SØRENSEN, J. (1996). « Abiotic nitrate reduction to ammonium: key role of Green Rust ». *Environmental science and technology*, 30:2053–2056.
- HASHIMOTO, K. et MISAWA, T. (1973). « The solubility of γ FeOOH in perchloric acid at 15 °C ». *Corrosion science*, 13:229–231.
- HELGESON, H. C. (1968). « Evaluation of irreversible reactions in geochemical processes involving minerals and solutions. I. Thermodynamic relations ». *Geochimica et cosmochimica acta*, 32:853–877.
- HELLER-KALLAI, L. (1997). « Reduction and reoxidation of nontronite: the data reassessed ». *Clays and clay minerals*, 45(3):476–479.
- JAFFREZIC, A. (1997). *Géochimie des éléments métalliques, des nitrates et du carbone organique dissous dans les eaux et les sols hydromorphes. Agriculture intensive et qualité des eaux dans les zones humides en Bretagne*. Thèse de doctorat, École Nationale Supérieure Agronomique de Rennes.

- JEANROY, E., RAJOT, J. L., PILLON, P., et HERBILLON, A. J. (1991). « Differential dissolution of hematite and goethite in dithionite and its application on soil yellowing ». *Geoderma*, 50:79–94.
- JOHNSTON, J. H. et CARDILE, C. M. (1987). « Iron substitution in montmorillonite, illite and glauconite by ^{57}Fe Mössbauer spectroscopy ». *Clays and clay minerals*, 35(3):170–176.
- KELLER, C., BOURRIÉ, G., et VÉDY J.-C. (1987). « Formes de l'alcalinité dans les eaux gravitaires de sols reconstitués à l'aide de composts enrichis en métaux lourds ». *Science du sol*, 25:17–29.
- KLINGELHÖFER, G., FEGLEY JR. B., MORRIS, R. V., KANKELEIT, E., HELD, P., et EVLANOV, E. P. O. (1996). « Mineralogical analysis of martian soil and rock by a miniaturized backscattering Mössbauer spectrometer ». *Planetary space science*, 44:1277–1288.
- KLINGELHÖFER, G., TROLARD, F., BERNHARDT, B., BOURRIÉ, G., FEDER, F., et GÉNIN J.-M.R. (1999a). « The monitoring of iron mineralogy and oxidation states by Mössbauer spectroscopy in the field; the green rust mineral in hydromorphic soils ». Dans *International conference on applications of Mössbauer effect*. Garmisch-Partenkirchen, RFA, 30 août–3 septembre 1999.
- KLINGELHÖFER, G., TROLARD, F., BOURRIÉ, G., FEDER, F., et GÉNIN J.-M.R. (1999b). « The monitoring of iron mineralogy and oxidation states by Mössbauer spectroscopy in the field; the Green Rust mineral in hydromorphic soils ». Dans *American Geophysical Union*. Fall meeting, San Francisco, 13–17 décembre 1999.
- KOCH, C. B. (1998). « Structures and properties of anionic clay minerals ». *Hyperfine interactions*, 117:131–157.
- KOCH, C. B. et HANSEN, H. C. B. (1995). « Short range order in pyroaurite ». Dans *Clays controlling the environment. 10th international clays conference*. G.J. Churchman, R.W. Fitzpatrick et R.A. Eggleton editors. Adélaïde, Australia, july 18 to 23, 1993.
- KOCH, C. B. et MØRUP, S. (1991). « Identification of green rust in an ochre sludge ». *Clay minerals*, 26:577–582.
- KOMADEL, P., LEAR, P. R., et STUCKI, J. W. (1990). « Reduction and reoxidation of nontronite: extent of reduction and reaction rates ». *Clays and clay minerals*, 38(2):203–208.
- KOMADEL, P., MADEJOVA, J., et STUCKI, J. W. (1995). « Reduction and reoxydation of nontronite: questions of reversibility ». *Clays and clay minerals*, 43(1):105–110.
- KUZMANN, E., HOMONNAY, Z., VÉRTES, A., KUBOVICS, I., SZABÓ, C., et SÓLYMOS, G. K. (1990). « Mössbauer study of hungarian phlogopites ». *Hyperfine interactions*, 57:2241–2244.
- LANSON, B. et BESSON, G. (1992). « Characterization of the end of smectite-to-illite transformation: decomposition of X ray patterns ». *Clays and clay minerals*, 40:40–52.
- LAUTRIDOU, J. P. (1985). *Le cycle périglaciaire pléistocène en europe du nord-ouest et plus particulièrement en Normandie*. Thèse d'état, centre de géomorphologie de Caen.

- LE CORRE, C., AUVRAY, B., BALLÉVRE, M., et ROBARDET, M. (1991). « Le Massif Armoricaïn ». *Sciences géologiques, bulletin*, 44(1-2):31-103.
- LEAR, P. R., KOMADEL, P., et STUCKI, J. W. (1988). « Mössbauer spectroscopic identification of iron oxides in nontronite from Hohen Hagen, federal republic of Germany ». *Clays and clay minerals*, 36(4):376-378.
- LUCA, V. (1991). « Detection of tetrahedral Fe³⁺ sites in nontronite and vermiculite by Mössbauer spectroscopy ». *Clays and clay minerals*, 39(5):467-477.
- MACEDO, W. A. A., MARCIANO, V. R. P. R. O., CORREIA NEVES, J. M., et SVISERO, D. P. (1994). « Mössbauer characterization of biotites from zoned pegmatites ». *Hyperfine interactions*, 83:483-487.
- MAÎTRE, V. (1991a). *Géochimie des eaux libres extraites de sols hydromorphes sur granite dans le Massif Armoricaïn. Mobilité du fer et dynamique saisonnière*. Thèse de doctorat, Université de Paris VI.
- MAÎTRE, V. (1991b). « Protocole d'extraction, de conservation et de filtration des eaux libres du sol ». *Science du sol*, 29(1):71-76.
- MC KEAGUE, J. A. (1967). « An evaluation of 0.1 M pyrophosphate and pyrophosphate-dithionite in comparison with oxalate as extractants of the accumulation products in podzols and some other soils ». *Canadian journal of soil science*, 47:95-99.
- MEHRA, O. P. et JACKSON, M. L. (1960). « Iron oxides removal from soils and clays by a dithionite-citrate system buffered with sodium bicarbonate ». *Clays and clay minerals*, 7:317-327.
- MITCHELL, B. D., SMITH, B. F. L., et ENDREDY, A. S. (1971). « The effect of buffered sodium dithionite solution and ultrasonic agitation on soil clays ». *Israelian journal of chemistry*, 9:45-52.
- MÖSSBAUER, R. L. (2000). « The discovery of the Mössbauer effect ». *Hyperfine interactions*, 126:1-12.
- MULABA-BAFUBIANDI, A., HELSEN, J., MAES, A., et LANGOUCHE, G. (1992). « Iron in reduced charge montmorillonites ». *Hyperfine interactions*, 70:1049-1052.
- MURAD, E. (1998). « Clays and clay minerals: What can Mössbauer spectroscopy do to help understand them? ». *Hyperfine interactions*, 117:39-70.
- MURAD, E. et WAGNER, U. (1994). « The Mössbauer spectrum of illite ». *Clay minerals*, 29:1-10.
- OLOWE, A. A., REFAIT, P., et GÉNIN, J. M.-R. (1990). « Superparamagnetic behavior of goethite prepared in sulphates medium ». *Hyperfine interactions*, 57:2037-2044.
- PAL, T., DAS, D., et MITRA, S. (1992). « ⁵⁷Fe Mössbauer investigation of naturally oxidised chlorite ». *Hyperfine interactions*, 73:313-321.
- PÉDRO, G. (1985). « Les grandes tendances des sols mondiaux ». *Cultivar, numéro spécial "sols et sous-sols"*, (4):4.
- PEHKONEN, S. O., EREYL, Y., et HOFFMANN, M. R. (1992). « Simultaneous spectrophotometric measurement of Fe (II) and Fe (III) in atmospheric water ». *Environmental science and technology*, 26(9).

- PELLERIN, J., HELLUIN, M., et CURMI, P. (1990). « Analyse structurale à différentes échelles d'un paysage granitique (massif de Fougères, Bretagne). Implications géomorphologiques et hydrologiques ». Dans *Journées nationales d'étude des sols*. Novembre 1990.
- PONNAMPERUMA, F. N., TIANCO, E. M., et LOY, T. (1967). « Redox equilibria in flooded soils: I. The iron hydroxide systems ». *Soil science*, 103:374–381.
- REDHAMMER, G. J. (1998). « Characterisation of synthetic trioctahedral micas by Mössbauer spectroscopy ». *Hyperfine interactions*, 117:85–115.
- REFAIT, P., ABDELMOULA, M., et GÉNIN J.-M.R. (1998). « Mechanisms of formation and structure of green rust one in aqueous corrosion of iron in the presence of chloride ions ». *Corrosion science*, 40(9):1547–1560.
- REFAIT, P., ABDELMOULA, M., TROLARD, F., GÉNIN J.-M.R., EHRHARDT J.-J., et BOURRIÉ, G. (2001). « Mössbauer and EXAFS study of the green rust mineral; the partial substitution of Fe(II) by Mg(II) ». *American Mineralogist*, 86.
- REFAIT, P., BON, C., SIMON, L., BOURRIÉ, G., TROLARD, F., BESSIÈRE, J., et GÉNIN J.-M.R. (1999). « Chemical composition and Gibbs standard free energy of formation of Fe(II)–Fe(III) hydroxysulphate green rust and Fe(II) hydroxide ». *Clay minerals*, 34:499–510.
- REFAIT, P., SIMON, L., et GÉNIN, J.-M.R. (2000). « Reduction of SeO_4^{2-} anions and anoxic formation of iron(II)–iron(III) hydroxy–selenate green rust ». *Environmental science and technology*, 34:819–825.
- ROBERT, M. (1975). « Principes de détermination qualitative des minéraux argileux à l'aide des rayons X. Problèmes particuliers posés par les minéraux argileux les plus fréquents dans les sols des régions tempérées ». *Annales agronomiques*, 26(4):363–399.
- ROBERT, M. et BARSHAD, I. (1972). « Sur les propriétés et la détermination des minéraux argileux 2/1 expansibles (vermiculites–smectites) ». *Comptes rendus de l'académie des sciences, Paris*, 275(D):1463–1465.
- ROBERT, M. et TESSIER, D. (1974). « Méthode de préparation des argiles des sols pour des études minéralogiques ». *Annales agronomiques*, 25(6):859–882.
- RODIER, J. (1996). *L'analyse de l'eau (eaux naturelles, eaux résiduaires, eau de mer)*. Dunod, 8^e édition.
- SARAGOVI, C., LABENSKI DE KANTER, F., KLEINMAN, L., VALENTIN, R., et PUGLISI, C. (1990). « Biotites from tuffs located in Mendoza, Argentina, seen by Mössbauer spectroscopy ». *Hyperfine interactions*, 57:2285–2290.
- SCHULZE, D. G. (1988). « Separation and concentration of iron-containing phases ». Dans *Iron in soil and clay minerals*, pages 63–82. J.W. Stucki, B.A. Goodman et U. Schwertmann editors, NATO series, Dordrecht Reidel publishing company.
- SCHWERTMANN, U. et FECHTER, H. (1994). « The formation of green rust and its transformation to lepidococite ». *Clay minerals*, 29:87–92.
- SHABANI, A. A. T., RANCOURT, D. G., et LALONDE, A. E. (1998). « Determination of cis and trans Fe^{2+} populations in 2M_1 muscovite by Mössbauer spectroscopy ». *Hyperfine interactions*, 117:117–129.

- SHANNON, R. D. (1976). « Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides ». *Acta crystallographica*, A32:751–767.
- SHETA, N. H. (1994). « Quantative site occupation of iron within the montmorillonite lattice studied by Mössbauer spectroscopy ». *Hyperfine interactions*, 91:721–725.
- SOULIER, A., TROLARD, F., et REGEARD, A. (1994). « Calibration of selective extraction technique by citrate–bicarbonate on the basis of experimental dissolution of synthetic iron oxides ». Dans *15th world congress of soil science*, volume 3b–II, pages 216–217. Acapulco, Mexique.
- SPOSITO, G. (1981). *The thermodynamics of soil solutions*. Oxford university press.
- STUCKI, J. W., GOLDEN, D. C., et ROTH, C. B. (1984a). « Effects of reduction and reoxydation of structural iron on the surface charge and dissolution of dioctahedral smectites ». *Clays and clay minerals*, 32(5):350–356.
- STUCKI, J. W., LOW, P. F., ROTH, C. B., et GOLDEN, D. C. (1984b). « Effects of oxidation state of octahedral iron on clay swelling ». *Clays and clay minerals*, 32(5):357–362.
- STUCKI, J. W. et TESSIER, D. (1991). « Effects of iron oxidation state on the texture and structural order of Na–nontronite gels ». *Clays and clay minerals*, 39(2):137–143.
- STUMM, W. et MORGAN, J. J. (1970). *Aquatic chemistry*. Wiley–Interscience.
- SUÁREZ IHA, M. E. V., PEHKONEN, S. O., et HOFFMANN, M. R. (1994). « Stability, stoichiometry, and structure of Fe (II) and Fe (III) complexes with di–2–pyridyl ketone benzoylhydrazone: environmental applications ». *Environmental science and technology*, 28:2080–2086.
- TAMM, O. (1922). « Eine methode zur bestimmung der anorganischen komponenten des gelkomplexes in boden ». *Medd. statens skogförsöksanslat*, 19:385–404.
- TARDY, Y. (1969). *Géochimie des altérations. Étude des arènes et des eaux de quelques massifs cristallins d'europe et d'afrique*. Thèse de doctorat, Université de Strasbourg.
- TAYLOR, R. M. (1980). « Formation and properties of Fe(II)–Fe(III) hydroxycarbonate and its possible significance in soil formation ». *Clay minerals*, 15:369–372.
- TOUTAIN, F. (1966). *Étude des sols et des eaux de la forêt de Fougères (Ille et Vilaine)*. Thèse de doctorat de 3^e cycle, Université de Paris VII.
- TROLARD, F. (1995). *Les "oxydes" de fer des latérites et des sols hydromorphes*. Mémoire présenté pour l'obtention du grade d'agrégé de l'enseignement supérieur. U.C.L. – Université catholique de Louvain (Belgique).
- TROLARD, F., ABDELMOULA, M., BOURRIÉ, G., HUMBERT, B., et GÉNIN J.–M.R. (1996). « Mise en évidence d'un constituant de type "rouilles vertes" dans les sols hydromorphes. Proposition de l'existence d'un nouveau minéral : la "fougérite" ». *Comptes rendus de l'académie des sciences, Paris*, 323(IIa):1015–1022.

- TROLARD, F. et BOURRIÉ, G. (1999). « L'influence des oxydes de fer de type "rouilles vertes" sur les séquences d'oxydo-réduction dans les sols ». *Comptes rendus*, 329(IIa):801–806.
- TROLARD, F., BOURRIÉ, G., JEANROY, E., HERBILLON, A. J., et MARTIN, H. (1995). « Trace metals in natural iron oxides from laterites: a study using selective kinetic extraction ». *Geochimica et cosmochimica acta*, 59(7):1285–1297.
- TROLARD, F., GÉNIN J.-M.R., ABDELMOULA, M., BOURRIÉ, G., HUMBERT, B., et HERBILLON, A. J. (1997). « Identification of a green rust mineral in a reductomorphic soil by Mössbauer and raman spectroscopies ». *Geochimica et cosmochimica acta*, 61(5):1107–1111.
- VAN VLIET-LANOË, B., PELLERIN, J., et HELLUIN, M. (1995). « Relations morphology – pedogenesis: evidence of last glacial effects in Fougères forest (Ille et Vilaine, Brittany, France) ». *Zeitschrift für geomorphologie N.F. Berlin Stuttgart*.
- VUCELIC, M., JONES, W., et MOGGRIDGE, G. D. (1997). « Cation ordering in synthetic layered double hydroxides ». *Clays and clay minerals*, 45(6):803–813.

Dynamique des processus d'oxydo-réduction dans les sols hydromorphes. Monitoring *in situ* de la solution du sol et des phases solides ferrifères.

La dynamique des processus d'oxydo-réduction qui se développent dans les sols hydromorphes a été étudiée directement *in situ* en fonction des variations du niveau de la nappe sous forêt à Fougères en Bretagne. Les caractéristiques physico-chimiques des eaux du sol ont été suivies en continu au moyen d'une sonde multiparamétrique et la minéralogie des phases ferrifères au moyen d'un spectromètre Mössbauer miniaturisé. Les seuls minéraux ferrifères identifiés et caractérisés sont des hydroxydes mixtes de Fer(II) et de Fer(III) de la famille des rouilles vertes :

$[\text{Fe}_{1-x}^{2+} \text{Fe}_x^{3+} (\text{OH})_2]^{x+} [(x/n)\text{A}^{n-}, m\text{H}_2\text{O}]^{x-}$ où x est le rapport $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{tot}}$, et A^{n-} l'anion interfoliaire hydraté. Ils sont labiles et très réactifs. Les rouilles vertes les plus ferriques sont dans les horizons les plus rédoxiques qui correspondent à la zone de battement de la nappe. Par contre, les plus ferreuses sont dans les horizons les plus réductiques toujours engorgés. Des extractions sélectives réalisées en cinétique sous atmosphère inerte en boîte à gants montrent que 90 % du fer est extractible par le CBD et 60 % par le CB. Des échantillons protégés de l'oxydation de l'air et de la lumière dès leur prélèvement ont également été étudiés au MEB et par DRX, ce qui montre que les rouilles vertes sont intimement associées aux argiles. Les équilibres thermodynamiques ont été ensuite modélisés à partir des calculs de spéciation chimique, du Eh et du pH.

Les conditions hydro-géochimiques locales (i.e. les variations du niveau de la nappe et surtout les caractéristiques physico-chimiques des eaux) conduisent le sol à passer périodiquement de l'état oxydé (rouilles vertes plutôt ferriques — SO_4^{2-}) à l'état réduit (rouilles vertes plutôt ferreuses — S^{2-}) en quelques jours.

Dynamics of oxido-reduction processes in hydromorphic soils. *In situ* monitoring of soil solution chemistry and solid iron species.

Iron in soil plays a major role in biogeochemical cycles as electron donor and acceptor in oxido-reduction reactions, the main source of energy for life. To study the oxido-reduction dynamics in hydromorphic soil, *in situ* reduced conditions must be preserved. At Fougères, Brittany, the piezometric level of the watertable was measured and the composition of the soil solution was monitored *in situ* with a multiparametric probe. A miniaturized Mössbauer spectrometer is used for the first time to study variations with depth and transformations with time of iron minerals. XRD, BEM and selective extraction (CB and DCB) techniques were performed on soil samples. Test of iron oxides-solution thermodynamic equilibria are computed for specific field conditions with Equil(T) code. The Mössbauer spectra are characteristic of layered double hydroxysalt Green Rusts, GRs: $[\text{Fe}_{1-x}^{2+} \text{Fe}_x^{3+} (\text{OH})_2]^{x+} [(x/n)\text{A}^{n-}, m\text{H}_2\text{O}]^{x-}$ where x is the ratio $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{tot}}$, and A^{n-} the intercalated anions. GRs, known for their large reactivity in the laboratory, are thus very reactive compounds *in situ* too. No other iron phases have been found by this way or by XRD. In the upper redoxic horizons, x ratio in GRs, derived from Mössbauer spectra, is approximately 2/3. In the deeper horizons, that are reductic, x ratio is only 1/3. About 90 % of total Fe is extractible by dithionite-citrate-bicarbonate and 60 % by citrate-bicarbonate. Fast variations of the level of the watertable, and of Eh and pH of the soil solution were simultaneously observed and explain these fast and large mineralogical transformations. Seasonal and fast variations are in agreement with thermodynamic equilibria between GRs and solution.