

## ÉTUDE DE L'ÉTAT D'OXYDORÉDUCTION DU SOL ET DE SES CONSÉQUENCES SUR LA DYNAMIQUE DU FER DANS LES SOLS HYDROMORPHES

J.-F. VIZIER\*

### RÉSUMÉ

*Cette étude est une revue bibliographique qui présente différents aspects des problèmes que pose l'établissement de relations existant entre la morphologie des sols hydromorphes et leurs modes de formation et d'évolution. Après un rappel succinct sur les réactions d'oxydoréduction et la notion de potentiel, l'auteur expose le principe et les méthodes de mesure du potentiel d'oxydoréduction dans les sols et relève un certain nombre de problèmes relatifs à une utilisation correcte de tels résultats. L'accent est mis ensuite sur l'importance des phénomènes d'oxydoréduction dans les sols hydromorphes, l'intérêt d'établir des relations avec les régimes hydrique et d'aération et les conséquences de ces phénomènes sur la redistribution du fer dans les sols. Le fer apparaît comme un élément intéressant à considérer, de par ses caractères, comme indicateur de l'hydromorphie.*

### ABSTRACT

*This study is a bibliographical survey which presents different sights of the problems st by the putting up of relations existing between the morphology of hydromorphous soils and their manner of formation and evolution. After a brief recall about the oxidoreduction reactions and the notion of potential, the author explains the principles and the methods of measuring of the oxidoreduction potential in the soils and sets up some problems relating to a correct use of such results. Then the oxidoreduction phenomena in hydromorphous soils the interest to establish relations with hydrous and aeration regimes and the consequences of this problems about redistribution of iron in the soils are pointed out. The iron seems to be an element which is interesting to consider, by its owncharacters as an indicator of hydromorphy.*

---

\* Centre ORSTOM de Fort-Lamy (Tchad).

## PLAN

### INTRODUCTION

#### 1. ÉTUDE DE L'ÉTAT D'OXYDORÉDUCTION DU SOL

##### *1.1. Généralités sur les réactions d'oxydoréduction*

1.1.1. Les réactions d'oxydoréduction.

1.1.2. Force des oxydants et des réducteurs. Potentiel d'oxydoréduction.

##### *1.2. Existence de réactions d'oxydoréduction dans les sols subissant un excès d'eau.*

##### *1.3. Mesure du potentiel d'oxydoréduction dans les sols.*

1.3.1. Principe de la mesure.

1.3.2. Influence de divers facteurs sur la mesure du potentiel d'oxydoréduction.

1.3.3. Les méthodes de mesure.

1.3.4. Critique et utilisation des résultats.

#### 2. L'ÉTAT D'OXYDORÉDUCTION ET LES RÉGIMES HYDRIQUE ET D'AÉRATION DES SOLS.

##### *2.1. L'état d'oxydoréduction et le régime hydrique.*

##### *2.2. L'état d'oxydoréduction et le régime d'aération.*

#### 3. CONSÉQUENCES DE L'ÉTAT D'OXYDORÉDUCTION DU SOL VIS-A-VIS DU FER.

##### *3.1. Les formes du fer dans les sols hydromorphes.*

##### *3.2. Dosage du fer ferreux.*

##### *3.3. Relation existant entre l'état d'oxydoréduction et les quantités de fer ferreux.*

##### *3.4. Facteurs influençant la réduction du fer.*

##### *3.5. Importance de la réduction du fer dans les processus intervenant dans la pédogenèse.*

##### *3.6. Importance de l'oxydation du fer dans les processus intervenant dans la pédogenèse.*

### CONCLUSION.

### BIBLIOGRAPHIE.

## INTRODUCTION

La recherche de *critères morphologiques indicateurs du type d'évolution* du sol a toujours été une des préoccupations des pédologues. Pour les sols hydromorphes, cette recherche a très rapidement abouti à la distinction de *deux ensembles de caractères morphologiques* auxquels on a, le plus souvent, pu faire correspondre *deux types d'évolution* assez différents : le gley et le pseudogley.

Dès 1905, VYSOTSKIY exprime l'idée que la formation du gley correspond à des conditions de forte inondation et à une évolution dominée par des processus de réduction au cours desquels le fer est réduit

en présence de matière organique. La définition a été quelque peu élargie, mais le concept de gley reste associé au type d'évolution résultant d'une *saturation en eau prolongée* et caractérisé par la *prédominance de substances réduites*. Morphologiquement, le gley présente des couleurs grises dominantes de chroma inférieur ou égal à 2 (notation Munsell).

Si les pseudogleys semblent avoir été observés dès 1912 par P. TREITZ qui décrivait une « terre bigarrée et striée », le terme de « pseudogley » a été proposé en 1953 par W.L. KUBIENA (MUCKENHAUSEN, 1963). Pour LAATSCH et SCHLICHTING (1959) le pseudogley est un « faciès d'altération de la lithosphère » caractérisé par ses rayures grises et ses taches de couleurs vives (jaune rouge - brun rouge etc.). Il est dû à une *saturation en eau temporaire*, provoquée par la présence d'une nappe perchée, c'est-à-dire par l'accumulation momentanée d'eaux météoriques bloquées dans le profil par des horizons ou un matériau profonds peu perméables, suivie d'une *période de dessèchement* au cours de laquelle les substances réduites pendant la période de saturation se réoxydent.

Cette recherche des critères morphologiques caractéristiques est intéressante mais encore faut-il ne considérer que les *caractères permanents* qui représentent « l'empreinte » du type et de l'intensité des processus de formation des sols et non pas les caractères morphologiques fugaces qui peuvent s'observer momentanément dans un sol. Ceci nécessite évidemment de réaliser des observations sur le sol *in situ* à différentes périodes de l'année.

De nombreuses études ont été faites dans ce sens et il est possible de montrer, sur un seul exemple, combien la *distinction* entre gley et pseudogley *est subjective et variable suivant les auteurs*.

J. SIUTA (1967) dans une étude sur les formes de « gley » en tant qu'indicatrices de régimes hydriques et d'aération des sols, distingue :

— *Le gley taché* qui s'observe surtout dans la partie supérieure des profils et qui indique une limitation dans les phénomènes d'oxydation des matières organiques.

— *Le gley bariolé*, typique des sols argileux, qui présentent souvent une structure prismatique bien développée quand ils sont secs, ce qui permet à l'eau de pénétrer rapidement dans les fentes, entraînant en profondeur des substances organiques qui favorisent localement le développement de processus de réduction. En fait ces deux types morphologiques semblent correspondre à des évolutions marquées par des phénomènes de réduction limités dans l'espace et se rattacheraient plutôt au concept de pseudogley.

Puis les « *gleys* » *marbré, zonal, complet*, qui caractérisent des horizons où les processus de réduction sont plus accentués que dans les deux cas précédents et sembleraient de ce fait plus proches du concept de gley.

Mais toutes ces formes de « gley » peuvent s'observer dans les sols quelle que soit la durée (sporadique - périodique ou permanente) des conditions favorisant les processus de réduction, uniquement en fonction de la profondeur (donc de la richesse en matière organique) et de la texture du matériau. Ceci souligne la difficulté qu'il y a, à relier les caractères morphologiques à des conditions d'évolution bien définies.

Les processus d'oxydoréduction étudiés dans divers types de sols ont souvent permis une meilleure compréhension de la pédogenèse. Il est donc important, pour faciliter la comparaison et par suite la classification de *sols marqués par l'hydromorphie* (1) observés dans différentes régions, de procéder à l'étude des variations saisonnières de quelques facteurs jugés caractéristiques des sols évoluant sous l'effet d'un excès d'eau afin d'établir de façon valable des relations entre :

(1) Sols dont l'évolution d'une partie ou de la totalité du profil est influencée par les effets d'un excès d'eau, excès qui peut être permanent ou temporaire et dans le second cas continu ou discontinu.

- les caractères morphologiques,
- les conditions de formation et d'évolution des sols : régimes hydrique et d'aération,
- l'état d'oxydoréduction du sol et les concentrations de substances oxydées ou réduites.

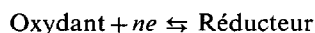
La présente étude est une *mise au point bibliographique* non exhaustive de problèmes liés aux processus d'oxydo réduction dans les sols marqués par l'hydromorphie, mais elle évoque plus spécialement ceux relatifs à la dynamique du fer.

## 1. ÉTUDE DE L'ÉTAT D'OXYDORÉDUCTION DU SOL

### 1.1. GÉNÉRALITÉS SUR LES RÉACTIONS D'OXYDORÉDUCTION (2)

#### 1.1.1. Les réactions d'oxydoréduction

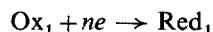
Les réactions d'oxydo réduction s'effectuent avec échange d'électrons. Les oxydants sont des corps susceptibles de fixer des électrons ; les réducteurs sont susceptibles de céder des électrons. On a la relation :



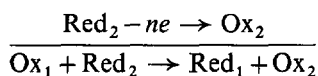
L'ensemble d'un oxydant et de son produit de réduction ou d'un réducteur et de son produit d'oxydation forme un système oxydoréducteur ou couple redox.

Les électrons n'existant pas à l'état libre, deux systèmes sont nécessaires :

l'un fournissant des électrons :



l'autre les acceptant



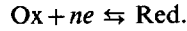
#### 1.1.2. Force des oxydants et des réducteurs. Potentiel d'oxydoréduction

Un oxydant est d'autant plus fort qu'il fixe plus facilement les électrons. Dans un système oxydo réducteur réversible, quand l'oxydant fixe énergiquement les électrons, le réducteur les cède difficilement et inversement.

La force du système oxydoréducteur est définie par son potentiel d'oxydoréduction.

(2) D'après G. CHARLOT (1957), L'analyse qualitative et les réactions en solution.

Soit une solution contenant le système redox



Lorsqu'on y plonge un fil conducteur inattaquable (fil de platine par exemple), celui-ci, par suite d'un échange incessant d'électrons avec les corps en solution, prend finalement un potentiel d'équilibre donné par la formule :

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \text{Log} \frac{|\text{Ox}|}{|\text{Red}|}$$

Ce potentiel  $E$  est appelé *potentiel d'oxydoréduction* du système considéré.

$E_0$  est une constante caractéristique du système oxydoréducteur, c'est le *potentiel dit normal*.

$R$  est la constante des gaz parfaits,  $T$  la température absolue,  $n$  le nombre d'électrons mis en jeu,  $F$  le faraday,  $|\text{Ox}|$  et  $|\text{Red}|$  les activités de l'oxydant et du réducteur.

Le potentiel d'oxydoréduction est exprimé en fonction des *activités* des ions en solution ; mais il est souvent préférable de l'exprimer en fonction des *concentrations* qui sont plus faciles à déterminer que les activités.

Soit par exemple :

$$E_{\text{volt}} = 0,78 + 0,06 \log \frac{|\text{Fe}^{3+}|}{|\text{Fe}^{2+}|}$$

$$|\text{Fe}^{2+}| = f_{\text{Fe}^{2+}} \cdot C_{\text{Fe}^{2+}} \quad \text{et} \quad |\text{Fe}^{3+}| = f_{\text{Fe}^{3+}} \cdot C_{\text{Fe}^{3+}}, \quad f_{\text{Fe}^{2+}} \quad \text{et} \quad f_{\text{Fe}^{3+}}$$

étant les facteurs d'activité des ions ferreux et ferrique,  $C_{\text{Fe}^{2+}}$  et  $C_{\text{Fe}^{3+}}$  étant *leur concentration*.  $E$ , peut s'écrire :

$$E = 0,78 + 0,06 \log \frac{f_{\text{Fe}^{3+}}}{f_{\text{Fe}^{2+}}} + 0,06 \log \frac{C_{\text{Fe}^{3+}}}{C_{\text{Fe}^{2+}}} \quad E' + 0,06 \log \frac{C_{\text{Fe}^{3+}}}{C_{\text{Fe}^{2+}}}$$

$E'$  est le *potentiel normal apparent*, il est défini pour une force ionique donnée. La valeur du potentiel normal apparent doit toujours être accompagnée de celles des concentrations de tous les corps en solution, donc de l'indication des conditions du milieu. En fait on peut utiliser la valeur du potentiel normal apparent en première approximation pour des conditions voisines de celles pour lesquelles la formule est strictement valable.

Le potentiel d'oxydoréduction permet de prévoir les réactions :

Soit une solution contenant du fer ferreux et du fer ferrique le potentiel pris par l'électrode à 25 °C est :

$$E = E' + 0,06 \log \frac{(\text{Fe}^{3+})}{(\text{Fe}^{2+})}$$

Si on impose à l'électrode un potentiel  $E'' > E$ , il n'y a plus équilibre entre le fil et la solution, des électrons sont échangés jusqu'à ce que  $E$  atteigne  $E''$  par suite de l'augmentation du rapport  $\frac{(\text{Fe}^{3+})}{(\text{Fe}^{2+})}$ . Du fer ferreux sera donc oxydé.

Soit deux solutions contenant chacune un système oxydoréducteur, placées dans deux compartiment *A* et *B* séparés par une paroi poreuse laissant passer le courant mais empêchant le mélange des deux solutions ; lorsqu'on plonge deux électrodes inattaquables *a* et *b* dans chaque solution elles prennent un potentiel d'équilibre  $E_a$  et  $E_b$ , avec par exemple :  $E_a > E_b$ .

Si on relie les électrodes, elles prennent un potentiel  $E$

$$E_b < E < E_a$$

le potentiel imposé est supérieur à  $E_b$ , il y aura oxydation dans le compartiment *B* et inversement réduction dans le compartiment *A*. Les électrons passent dans le fil reliant les deux électrodes de *B* vers *A*. On peut ainsi constituer une pile et réaliser l'oxydation de  $\text{Red}_b$  par  $\text{Ox}_a$ . L'expérience montre qu'il y a, de la même façon, échange d'électrons entre des corps mélangés en solution.

## 1.2. EXISTENCE DE RÉACTIONS D'OXYDORÉDUCTION DANS LES SOLS SUBISSANT UN EXCÈS D'EAU

Les sols contiennent des matières organiques oxydables et des produits résultant de l'altération des minéraux dont les formes dominantes sont, quand les sols sont bien drainés, le plus souvent oxydées. L'atmosphère du sol est en effet en continuité avec l'air et sa composition varie progressivement par rapport à celle de l'air (79 % d'azote ; 20,9 % d'oxygène ; 0,03 % de gaz carbonique en volume) de la surface vers la profondeur où on observe une baisse du pourcentage d'oxygène et une augmentation de celui de gaz carbonique. Généralement les quantités d'oxygène de l'atmosphère du sol sont suffisantes pour oxyder les matières organiques qui se localisent surtout dans la partie supérieure des profils (MERKLE, 1955), Mais certains sols peuvent présenter un excès d'eau dans une partie ou la totalité de leur profil. L'excès d'eau et plus particulièrement l'inondation provoque la diminution des échanges gazeux entre le sol et l'atmosphère, les quantités d'oxygène présentes deviennent insuffisantes pour assurer l'oxydation des matières organiques, le milieu devient favorable aux réactions entre composants organiques et minéraux du sol (SIUTA, 1967), tandis que les conditions anaérobies se développent progressivement (RODRIGO et POLLARD, 1962).

Les phénomènes de réduction dans les sols sont dus à la disparition de l'oxygène et pour une grande part liés à l'activité des micro-organismes (SIUTA, 1967). Dans les quelques heures qui suivent la saturation du sol par l'eau, les organismes aérobies consomment l'oxygène emprisonné dans les pores ou dissous, puis meurent ou cessent tout développement. Il se produit alors une prolifération des micro-organismes anaérobies facultatifs puis anaérobies stricts qui utilisent les composés du sol contenant de l'oxygène. On observe successivement la réduction : des nitrates, du dioxyde de manganèse, des composés ferriques, des sulfates (TAKAI et coll., 1963 ; PONNAMPERUMA et coll., 1967).

La nature de ces réactions dépend des corps en présence, leur intensité, de l'état d'oxydation ou de réduction du sol.

## 1.3. MESURE DU POTENTIEL D'OXYDORÉDUCTION DANS LES SOLS

L'état d'oxydoréduction peut être déterminé de façon globale par la mesure du potentiel d'oxydo-réduction. Cette mesure peut se faire par colorimétrie ou par potentiométrie.

### 1.3.1. Principe de la mesure

La méthode colorimétrique utilise des indicateurs colorés (bleu de méthylène, chlorophénol indo-phénol...) qui changent de couleur, à un pH donné, pour un potentiel sensiblement constant. Elle est peu employée pour l'étude des sols.

Par contre l'utilisation de la *méthode potentiométrique* est très courante. Le potentiel d'oxydo-réduction représente la force des systèmes organiques ou inorganiques du sol échangeant des électrons. Cette force est mesurée par rapport à celle, constante, d'un système de référence. On mesure en effet une *différence de potentiel* entre une *électrode inerte* qui joue un rôle de donneur ou d'accepteur d'électrons par rapport aux couples redox de la solution et une *électrode de référence* qui prend un potentiel connu et assure la connexion électrique avec le système à mesurer. Tous les potentiels sont exprimés par rapport à l'électrode normale à hydrogène.

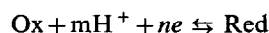
Plusieurs types d'électrodes inertes ont été testés (or, graphite, platine), mais seul le potentiel de l'électrode de platine correspond à celui résultant des nombreux couples redox présents dans les sols (BOHN, 1968). La non-spécificité des électrodes inertes exclut la possibilité de mesurer un seul système redox, sauf si sa concentration est anormalement élevée pour des solutions de sol.

Le système de référence le plus communément utilisé est l'électrode au calomel saturé qui a un potentiel de 0,245 V positif par rapport à l'électrode à hydrogène à 25 °C.

L'étalonnage des électrodes de platine et de calomel saturé peut s'effectuer avec une solution de chlorure de potassium à 0,1 M contenant 0,003 M de ferrocyanure de potassium et 0,003 M de ferricyanure de potassium. Le potentiel de ce mélange est de 0,428 V à 25 °C (ZOBELL, 1946).

### 1.3.2. Influence de divers facteurs sur la mesure du potentiel d'oxydoréduction

Le pH, peut agir sur l'ionisation des formes oxydées ou réduites (pour le fer par exemple). Sa détermination est de ce fait très souvent associée à celle du  $E_h$ . Dans un système qui fait intervenir en même temps des électrons et des protons.



l'équation générale s'écrit :

$$E = E' - \frac{RT}{nF} \text{Log} \frac{(\text{Red})}{(\text{Ox})(\text{H}^+)^m}$$

ou, pour une température de 25 °C :

$$E = E' - \frac{00,6 \text{ m pH}}{n} - \frac{0,06}{n} \log \frac{(\text{Red})}{(\text{Ox})}$$

Quand  $m$  et  $n$  sont égaux à l'unité, le potentiel baisse de 60 mV quand le pH augmente d'une unité. Cette expression démontre l'existence d'une *relation linéaire* entre le potentiel d'oxydoréduction et le pH (BUBENICEK, 1964).

*La concentration des différentes substances oxydées et réduites :*

Les phénomènes de précipitations et les formations de complexes modifiant fortement les concentrations agissent sur le potentiel d'oxydoréduction.

*La température* : dans les sols, son influence est peu sensible, si elle a peu d'effet sur les concentrations.

D'autres facteurs, tels que le *diamètre* ou la *surface effective* de l'électrode inerte, interviennent également. YAMANE et SATO (1968) conseillent une surface de contact minimum de 100 mm<sup>2</sup> entre le platine et le sol. VAN DOREN et ERICKSON (1966) recommandent de ne pas laisser trop longtemps les électrodes en contact avec le système à mesurer en raison des variations, obtenues dans les mesures, qui proviennent de la modification de la surface du platine par suite de réactions chimiques telles que la formation d'oxydes ou l'adsorption de substances étrangères : argile, bicarbonate de calcium... (RICKMAN et al., 1968).

La propreté de la surface du platine est très importante pour la réalisation de bonnes mesures. BROWN (1934) propose de laisser tremper l'électrode dans l'acide nitrique concentré qui élimine toutes les substances qui auraient pu se déposer sur le platine (HOARE 1965), rinçage à l'eau, immersion dans une solution ammoniacale 2 N et nouveau rinçage à l'eau distillée. Il existe de nombreuses autres méthodes de nettoyage des électrodes, préconisant par exemple l'utilisation d'acide sulfurique concentré ou d'un mélange sulfochromique avant le rinçage à l'eau distillée et qui donnent également de bons résultats.

### 1.3.3. Les méthodes de mesure

*Les méthodes de mesure* de  $E_h$  sont très nombreuses mais on peut les classer en deux groupes suivant que la mesure est effectuée sur une *suspension de terre* ou *directement dans le sol*.

WILLIS (1932) fait la mesure sous atmosphère d'azote après avoir agité la suspension de terre en présence d'air. BROWN (1934) passe en revue soixante-dix méthodes de détermination du potentiel d'oxydo-réduction et retient celle qui consiste à centrifuger la suspension de terre en présence de l'électrode de platine.

Pour QUISPEL (1947), les mesures faites sur des suspensions sont influencées par les concentrations des substances réduites ou oxydées mais ne donnent pas, contrairement aux mesures réalisées *in situ*, d'informations sur le degré d'aération du sol qui dépend de l'humidité, de la porosité et de la structure. L'électrode de platine peut être mise en place après qu'un cylindre de terre d'un diamètre égal à celui de l'électrode ait été enlevé à l'aide d'une mèche à bois (il n'y a pas de tassement de la terre). L'électrode pénètre sans effort dans la cavité cylindrique obtenue, lorsque la spirale de platine touche le fond, elle est vissée dans le sol (VIZIER 1970). Cette méthode présente l'avantage de ne pas modifier les états hydrique et d'aération du sol lors de l'insertion de l'électrode (NOVIKOV 1960) et assure un très bon contact entre le platine et la terre.

Dans les mesures réalisées *in situ* on observe une variation de  $E_h$  en fonction du temps ; la lecture est effectuée en général 10 à 20 mn, suivant les cas, après la mise en place des électrodes dans le sol, lorsque la variation est inférieure à 2 mV/mn (BOHN, 1968), mais certains expérimentateurs attendent 24 h (YAMANE et SATO, 1970).

### 1.3.4. Critique et utilisation des résultats

La dispersion des valeurs de  $E_h$  obtenues dans un horizon, par exemple, est souvent très importante ; ce qui nécessite d'effectuer un certain nombre de répétitions (QUISPEL, 1947 ; SELL'BEKMAN et al., 1960). Cette dispersion est due à l'existence de petites zones plus réductrices (KAUFFMANN et al., 1956). La largeur de la gamme des valeurs de potentiel obtenues dans un même horizon à un moment donné correspond à la variabilité des conditions d'oxydoréduction du sol et traduit bien l'hétérogénéité du milieu. Les fortes variations sont dues au fait que la mesure se rapporte à un faible volume de sol (mesure quasi ponctuelle) ; elles reflètent les différences de texture, d'humidité, d'aération, la présence ou la proximité



de racines, etc. (M<sup>e</sup> KENZIE-ERICKSON, 1954). Les mesures de  $E_h$  effectuées sur la solution du sol sont plus reproductibles que celles qui sont réalisées dans le sol. (PONNAMPERUMA, TIANCO, LOY, 1967).

Le potentiel d'oxydoréduction et le pH étant liés, certains auteurs ont tenté d'ajuster les valeurs de  $E_h$  à un même pH, 6 ou 7 par exemple, afin de pouvoir comparer les résultats. Mais la pente  $\Delta E_h / \Delta \text{pH}$  dans les systèmes naturels dépend de réactions complexes qui déterminent le  $E_h$  et de réactions similaires également complexes mais qui ne sont pas nécessairement les mêmes, qui déterminent le pH. La similitude des pentes  $E_h / \text{pH}$  obtenues pour divers types de sols dans des conditions différentes est expérimentalement et théoriquement fortuite (PURI et SARUP, 1938). La relation  $E_h$  pH est *théoriquement linéaire* : elle l'est effectivement quand le pH varie sans qu'il y ait modification de l'aération (par chaulage par exemple), mais elle *n'est plus linéaire* quand les variations de  $E_h$  sont rapides (apport de substances organiques facilement oxydables). (BOHN 1969).

Les résultats de mesures de potentiel d'oxydoréduction sont très difficiles à comparer car ils dépendent :

- de la méthode de mesure utilisée,
- des sols et des conditions dans lesquels ils sont obtenus.

Intrinséquement, la seule mesure du potentiel d'oxydoréduction a une portée limitée ; par contre elle est intéressante à considérer pour l'*établissement* de relations avec :

— les régimes hydriques et d'aération auxquels est lié le développement de conditions réductrices ou oxydantes vis-à-vis de différents éléments du sol.

— les concentrations des formes oxydées ou réduites de différents éléments du sol ; dans cette étude, seules les conséquences de l'état d'oxydoréduction vis-à-vis du fer seront abordées. Le fer est choisi pour deux raisons : d'une part les teneurs dans les sols sont toujours notables, d'autre part il présente des couleurs différentes suivant qu'il est sous forme oxydée ou réduite. Il peut donc être considéré comme un élément intéressant à étudier en tant qu'indicateur de l'hydromorphie.

Il faut cependant noter que l'intérêt que présente l'établissement de telles relations est controversé. Si de nombreux auteurs ont réussi à relier des valeurs de potentiels à des concentrations de substances oxydées ou réduites, d'autres tel que COPELAND (1957) n'y sont pas parvenus. Le potentiel de l'électrode de platine correspond à de *nombreux couples redox qui, dans les sols, ne sont pas en équilibre*. C'est la raison pour laquelle BOHN (1968) pense que le potentiel doit être considéré comme une *expression qualitative* des conditions d'oxydoréduction du sol, mais qu'il n'a aucune signification quantitative.

## 2. L'ÉTAT D'OXYDORÉDUCTION ET LES RÉGIMES HYDRIQUE ET D'AÉRATION DES SOLS

Le développement des processus de réduction est influencé par le degré de saturation en eau du sol. L'étude saisonnière des variations du potentiel redox permet d'établir *un régime des phénomènes d'oxydation ou de réduction dans les sols* (SELL'BEKMAN et al., 1960) ; il est variable d'une année à l'autre car il dépend de la pluviométrie et peut être relié au *régime hydrique*. Le facteur eau intervient d'un point de vue quantitatif.

## 2.1. L'ÉTAT D'OXYDORÉDUCTION ET LE RÉGIME HYDRIQUE

Dans les *sols inondés*, donc saturés en eau, les valeurs du potentiel d'oxydoréduction baissent souvent assez rapidement pendant les premiers jours qui suivent le début de l'inondation puis se stabilisent au bout de quelques semaines (ASIT MUKHOPADYAY et al. 1967, ...). L'étude des variations de  $E_h$  en fonction du *temps de submersion* permet parfois de mettre en évidence l'existence de trois phases successives (JEFFERY, 1960 ; MOTOMURA, 1962 ; VIZIER, 1970). Pendant la première phase le potentiel redox baisse rapidement ; la deuxième phase correspond à une remontée des valeurs de  $E_h$  (après 3 à 7 jours) tandis qu'au cours de la troisième phase, le potentiel baisse régulièrement pendant plusieurs semaines avant de se stabiliser. Il semble que la nature extrêmement dynamique des sols inondés dans les premiers jours qui suivent le début de l'inondation empêche l'obtention d'un équilibre vrai (PONNAMPERUMA, TIANCO, LOY, 1957). Pour JEFFERY (1960) l'irrégularité de la chute des valeurs de  $E_h$  au cours des deux premières phases est due à l'absence d'équilibre stable ; il suffit en effet d'ajouter une à deux gouttes d'eau oxygénée pour modifier le potentiel d'oxydoréduction, alors que plusieurs millilitres sont nécessaires pour obtenir un résultat analogue au cours de la troisième phase.

Dans les sols subissant un excès d'eau, la chute du potentiel d'oxydoréduction dépend :

- de l'état hydrique du sol avant l'inondation ; la chute de  $E_h$  est plus rapide quand un sol sec est inondé, que lorsque la terre est déjà humide (AOMINE, 1962).

- de la température (AOMINE, 1962, ZYRIN et GRINDEL 1964, MEEK et coll. 1968). BONNER et RALSTON (1968) observent que dans les sols saturés d'eau, la baisse de  $E_h$  est plus rapide à 21-27 °C qu'à 5 °C.

- des caractères du sol et en particulier de la matière organique ; les variations de  $E_h$  sont moins sensibles et moins rapides dans les horizons sous-jacents pauvres en matière organique que dans les horizons de surface humifères.

Quand les sols sont inondés le pH varie : il augmente dans les sols acides et diminue quand il est supérieur à 7 (REDMAN, PATRICK, 1965). Toutefois les variations de pH ne semblent être sensibles que dans les horizons ayant au moins 1 % de matière organique totale (VIZIER, 1970).

Quand le sol se dessèche, les valeurs du potentiel d'oxydoréduction augmentent avec une rapidité qui dépend des facteurs influençant le dessèchement de la terre : structure, porosité, drainage interne...

## 2.2. L'ÉTAT D'OXYDORÉDUCTION ET LE RÉGIME D'AÉRATION

La *qualité* de l'eau constitue aussi un élément important. On note en effet des différences entre les sols inondés par des eaux stagnantes ou par des eaux aérées. (SELL'BEKMAN et al. 1960). KURAEV (1969) observe que la submersion modifie fortement le *régime d'aération* du sol, les quantités d'oxygène diminuent tandis que celles de gaz carbonique augmentent.

SLAVNYI et SHAVRYGIN (1964) ont montré qu'il existe une relation entre l'*oxygène dissous* dans l'eau du sol et le potentiel d'oxydoréduction. Une faible quantité d'oxygène, de l'ordre de 3 à 6 mg/l correspond à des conditions réductrices, tandis que l'on a des conditions oxydantes pour des teneurs de 9 à 13 mg/l.

TURNER et PATRICK (1968) effectuent une expérience qui consiste à mettre de la terre mélangée à 0,5 % de paille de riz finement coupée et portée à une humidité correspondant au pF 2,5 dans un cylindre de verre. Après 24 h d'incubation, la terre dans le cylindre est intégrée à un circuit fermé balayé par un courant d'argon. Les auteurs observent une baisse rapide de la teneur en oxygène (pendant 18 à 36 h) consécutive à une *consommation* de 3,1 à 6,5  $\mu\text{g/g/h}$ . Le potentiel d'oxydoréduction décroît faiblement lorsque la *teneur en oxygène* de l'*atmosphère du sol* baisse de 21 % à 4 % ; au-dessous de cette dernière valeur, la chute de  $E_h$  est rapide. Le potentiel correspondant à l'épuisement en oxygène est compris entre 320 et 340 mV (valeurs corrigées à pH 7, par le coefficient  $-59$  mV par unité de pH). Ces résultats corroborent ceux d'autres mesures, qui montrent que les conditions anaérobies sont remplacées par des conditions aérobies quand le pourcentage d'oxygène de l'atmosphère du sol est, suivant les cas, supérieur à 2,5 à 5 % (GRECHIN, CHEN, 1960).

ARMSTRONG (1967) relie des valeurs de potentiel d'oxydoréduction à la *vitesse de diffusion de l'oxygène* ; elle est inférieure à  $0,4 \cdot 10^{-8}$  g/cm<sup>2</sup>/mn pour des potentiels de l'ordre de 100 à 200 mV. Des vitesses supérieures à  $2 \cdot 10^{-8}$  g de O<sub>2</sub>/cm<sup>2</sup>/mn correspondraient à des conditions du milieu oxydantes vis-à-vis du fer.

Notons que la plupart des mesures effectuées sur le terrain ont été réalisées sur des sols inondés par des eaux stagnantes et que dans les expériences de laboratoire reconstituant les conditions de saturation en eau, on s'est souvent efforcé de limiter l'aération du milieu en opérant sous atmosphère d'azote ou d'argon par exemple, ou en mettant une couche protectrice (huile de paraffine...) à la surface de l'eau.

### 3. CONSÉQUENCES DE L'ÉTAT D'OXYDORÉDUCTION DU SOL VIS-A-VIS DU FER

#### 3.1. LES FORMES DU FER DANS LES SOLS HYDROMORPHES

Pour plus de détails on pourra se reporter aux travaux de P. SÉGALEN (1964). On peut distinguer :

— les silicates ferrugineux : montmorillonites ferrifères, illite, glauconite, vermiculite, chlorite, qui présentent du fer dans le réseau ;

— les hydroxydes : la goethite et la lepidocrocite ;

— les oxydes : la maghémite ;

— les produits amorphes.

On note aussi la présence de :

— FeCO<sub>3</sub>, carbonate ferreux dans les sols riches en matières organiques ;

— Fe<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · 8H<sub>2</sub>O, phosphate ferreux ou vivianite dans les sols recevant une fumure phosphatée

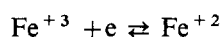
— FeS, sulfure ferreux, dans les sols riches en matières organiques contenant des composés du soufre.

A la suite de la dégradation des minéraux ferrugineux on obtient l'hydroxyde colloïdal Fe(OH)<sub>3</sub> (ROBICHET 1957). L'hydroxyde ferrique hydraté, de formule générale Fe(OH)<sub>3</sub> · nH<sub>2</sub>O est peu stable ; il réagit facilement et peut être considéré comme la principale forme solide des systèmes d'oxydoréduc-

tion du fer dans les sols subissant un excès d'eau. (PONNAMPERUMA et coll. 1967). Il serait avec  $\text{Fe}_3(\text{OH})_8$  ou  $\text{Fe}_4(\text{OH})_{10}$  et les chélates ou complexes formés avec les matières organiques une des formes les plus communes.  $\text{Fe}_3(\text{OH})_8$  est en fait un produit intermédiaire entre les hydroxydes ferreux et ferriques, de couleur gris vert ou vert olive dans les sols riches en fer mais pauvres en matières organiques et en sulfates, il est noir dans les sols riches en sulfates (PONNAMPERUMA et coll. 1967).

Dans les sols très acides on peut avoir des ions ferriques :  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}]^{+2}$  et  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]^+$  produits d'hydrolyse de  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+3}$  dont la forme réduite est  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+2}$ .

Une des principales propriétés du fer dans les sols est de posséder deux valences (+2 et +3) et de passer assez facilement d'une forme à l'autre (SÉGALEN; 1964). Quand dans les sols, par suite d'un excès d'eau les quantités d'oxygène sont faibles, le fer peut jouer le rôle d'accepteur d'électrons :



Il est donc important de pouvoir connaître les quantités de fer réduit présentes dans un sol hydromorphe à un moment donné.

### 3.2. DOSAGE DU FER FERREUX

Le fer ferreux peut être dans les sols : soluble dans l'eau, sous forme échangeable, complexé avec les matières organiques, insoluble, enfin dans les minéraux peu altérés et les silicates ou aluminosilicates.

La détermination des teneurs en fer ferreux d'un sol est délicate en raison de la facilité avec laquelle le fer se réoxyde. Le dosage est effectué par colorimétrie (2 - 2' dipyridyl ou orthophénanthroline) après une extraction qui est généralement réalisée par des solutions acides. Mais les réactifs acides ont l'inconvénient de réduire le fer ferrique en présence de matière organique. Les acides forts extraient en outre le fer ferreux des minéraux peu altérés qui en fait n'intervient pas dans les processus actuels et dont il est par conséquent inutile de tenir compte (BLOOMFIELD, 1963). La réduction du fer ferrique est moins forte quand on emploie des acides dilués (MORISON et DOYNE, 1914) et il semble que cet inconvénient soit encore diminué par l'utilisation du chlorure d'aluminium (IGNATIEFF, 1937).

Dans les sols riches en matières organiques et en sulfates on peut avoir du sulfure ferreux lorsque les conditions réductrices sont fortes. Le sulfure ferreux est extrait assez lentement par le chlorure d'aluminium, le pH acide (2,9 à 3,6 suivant la concentration en chlorure d'aluminium employée) provoque la formation d'hydrogène sulfuré qui réduit le fer ferrique compliquant encore le dosage du fer ferreux (PRUDEN et BLOOMFIELD, 1969). Il semble que dans telles conditions (sols riches en matière organique, fortes conditions réductrices) l'extraction par une solution normale d'acétate d'ammonium à pH 4,5 pendant 30 mn, sous atmosphère inerte, convienne, car elle limite la dissociation du sulfure ferreux et la production d'hydrogène sulfuré. (BLOOMFIELD, 1963).

Les méthodes de dosage les plus courantes sont rassemblées dans le tableau suivant.

La forme du fer ferreux extraite n'est pas toujours précisée. MOTOMURA et YOKOI (1969) préfèrent les termes de *fer ferreux actif* (extrait par une solution normale de chlorure de potassium à pH 7, du chlorure d'aluminium à 0,2 % puis de l'acétate de sodium à pH 3) et de *fer ferreux inactif* (extrait par l'acide chlorhydrique 0,2 N) à ceux de fer ferreux insoluble, échangeable, complexé, etc.

Les méthodes de dosage sont très différentes les unes des autres. L'utilisation de plusieurs types de détermination au cours d'une même expérience peut mettre en évidence l'existence de phases corres-

pendant à l'apparition de telle ou telle forme de fer réduit. MANDAL (1960) observe dans des sols à riz inondés que les quantités de fer ferreux insoluble augmentent dès le début de la période d'inondation, de 67  $\gamma/g$  à 4 400  $\gamma/g$  après 78 jours de submersion. Par contre le fer ferreux n'apparaît sous forme échangeable qu'après 20 jours d'inondation tandis que la forme soluble n'est dosable qu'à partir du 60<sup>e</sup> jour. Certaines formes (échangeable ou soluble) ne semblent exister que lorsque les conditions sont suffisamment réductrices.

D'après ces résultats, le choix d'une méthode de dosage doit se faire en tenant compte de l'état d'oxydoréduction que peut présenter un sol au cours d'un cycle saisonnier par exemple ; mais il doit être également effectué en fonction de certaines caractéristiques du sol telle que la richesse en matière organique : sols assez humifères, présence de sulfates et par la suite formation de sulfure ferreux (BLOOMFIELD 1963) ou au contraire : sols hydromorphes peu humifères (VIZIER, 1969).

| Réactifs d'extractions  | Auteurs   | Formes du fer ferreux extraites   |
|---|---|---|
| HF concentré - H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 9N<br>HF à 49 % H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> concentré<br>H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> concentré - H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> concentré       | CHARLOT-BÉZIER (1949)<br>WALKER-SHERMAN (1962)<br>VAN-LOON (1965)<br>BENNETT-HAWLEY (1963)  | Fer ferreux des roches silicatées des minéraux peu altérés des matériaux riches en silicates et aluminosilicates. |
| HCl concentré<br>HCl ; NH <sub>4</sub> Cl<br>Acétate de sodium (pH 2,8)<br>ou à pH 3<br>Sulfate d'aluminium 0,1 M<br>(pH 2,5)<br>AlCl <sub>3</sub> à 3 % (pH 2,9)<br>2 %<br>0,5 % (pH 3,6)<br>0,2 % | NGUYEN KHA-DUCHAUFOUR (1969)<br>JEFFERY (1961 a)<br>KUMADA-ASAMI (1958)<br>TAKAI et coll. (1958)<br>LIU-YU (1962)<br>IGNATIEFF (1941)<br>MANDAL (1960)<br>VIZIER (1969)<br>MOTOMURA-YAMANAKA (1963) | Fer ferreux insoluble, complexé aux matières organiques et soluble.   |
| Acide oxalique - oxalate d'ammonium<br>(pH 3,2)<br>BaCl <sub>2</sub> 2N - acétate de baryum à 3 %   | NGUYEN KHA-DUCHAUFOUR (1969)<br>BAO et al. (1964)   | Fer ferreux complexe (chélaté) échangeable et soluble.  |
| Acétate d'ammonium à pH 4,5 à 5   | MANDAL (1960)<br>NGUYEN KHA-DUCHAUFOUR (1969)<br>BLOOMFIELD (1963)  | Fer ferreux échangeable (présence de sulfure ferreux)   |
| Addition d'O. phénanthroline ou de 2-2' dipyridyl sans extraction préalable.<br>Extraction par eau distillée bouillie.  | MANDAL (1960)<br>JEFFERY (1961 a)<br>MOTOMURA-YOKOI (1969)  | Fer ferreux soluble.  |

### 3.3. RELATION EXISTANT ENTRE L'ÉTAT D'OXYDORÉDUCTION DU SOL ET LES QUANTITÉS DE FER FERREUX

Dès 1934 OSUGI et SHIORI constatent que l'augmentation des quantités de fer ferreux dans un sol inondé s'accompagne d'une chute du potentiel d'oxydoréduction.

De nombreux auteurs ont mis en évidence l'existence d'un *seuil* pour la formation de fer ferreux. Cette formation se produit pour des valeurs du potentiel inférieures à :

+200 à +300 mV (PEARSALL et MORTIMER 1939),

+300 à +500 mV (AOMINE 1962, d'après les travaux de TAKA, IKOYAMA, KAMURA, KAWAGUCHI et OSUGI entre 1938 et 1962).

Pour MATSUI, GOTOH et SAKURAI (1962) à pH acide le fer ferreux se forme pour des valeurs de  $E_h$  inférieures à +300 mV tandis qu'à pH plus basique la réduction du fer ne se produit qu'à des potentiels de l'ordre de 0 à -100 mV. Dans les sols observés au Tchad, VIZIER (1970) note le début de formation du fer ferreux entre +460 et +325 mV, les valeurs de pH étant comprises entre 4,6 et 5,9. Les résultats obtenus démontrent par ailleurs qu'entre +460 et +100 mV, les teneurs en fer ferreux augmentent de façon exponentielle quand  $E_h$  décroît. Cette relation n'a pu être établie que pour des quantités de fer ferreux supérieures à 10  $\gamma/g$ . D. BEZIER (1945) a également observé que des teneurs en fer ferreux inférieures à 10 ppm pouvaient être considérées comme constantes dans la relation exprimant  $E_h$  en fonction des concentrations en fer ferreux et ferrique (COURSIER 1952). Il n'y a donc pas de relation entre le potentiel d'oxydoréduction et les faibles teneurs en fer réduit.

Les recherches sur les quantités de fer ferreux présentes dans les sols peuvent être utilisées pour définir l'état de réduction du sol.

Soit *directement* : JEFFERY (1961a) a étudié les conditions du sol pour la riziculture en fonction de la teneur en fer ferreux.

| Concentration         | Condition du sol pour la riziculture  |
|-----------------------|---|
| < $10^{-5}$           | Conditions oxydantes  |
| $10^{-5}$ à $10^{-3}$ | Conditions réductrices permettant un bon développement du riz                                   |
| $10^{-2}$             | Risque de toxicité  |
| > $10^{-2}$           | Conditions extrêmement réductrices excès de fer ferreux : toxicité, parfois présence de sulfure |

Soit *indirectement* : par le calcul d'un *indice de réduction* qui peut être, par exemple, le rapport de teneurs en fer ferreux à celles de fer libre (NGUYEN KHA, DUCHAUFOR, 1969).

Il existe dans les sols subissant un excès d'eau un rapport étroit entre le potentiel d'oxydoréduction, le pH et les formes du fer réduites ou oxydées.

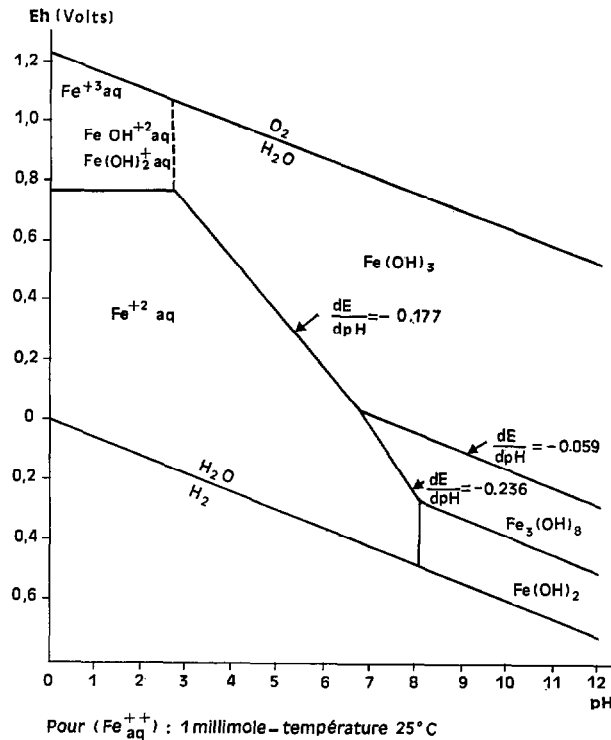
Les recherches quantitatives (PONNAMPERUMA et coll. 1967) sur les systèmes redox présents dans un milieu aussi complexe que le sol sont difficiles en raison :

- de l'absence d'équilibre stable dans les premières phases des processus de réduction,
- de l'incertitude au sujet des très nombreux systèmes redox qui existent simultanément,
- du manque de données thermodynamiques sur les substances transitoires, fugaces et vraisemblablement non cristallisées,

- de la formation de complexes avec la matière organique, qui modifie les équilibres,
- et enfin de la méconnaissance de la véritable signification des valeurs de  $E_h$  mesurées.

Des essais ont cependant été tentés par la recherche de corrélations quantitatives existant entre le potentiel d'oxydoréduction, le pH et les concentrations des substances oxydées ou réduites et par l'utilisation d'équations théoriques relatives à des systèmes redox dont la présence est soupçonnée dans les sols. Les essais aboutissent à l'établissement d'équations (JEFFERY, 1961b) ou de diagrammes  $E_h$ -pH sur lesquels sont figurés les domaines d'existence des différentes formes du fer (HEM et CROPPER 1959, PONNAMPERUMA et coll., 1967, YAMANE, 1970). Ces diagrammes constituent une représentation théorique à laquelle il est toujours intéressant de comparer les résultats de mesures ou de dosages obtenus au cours d'études réalisées *in situ*, ou au laboratoire sur des modèles expérimentaux.

La figure suivante correspond à celui qu'ont établi PONNAMPERUMA, TIANCO et LOY (1967).



Domaines de stabilité des hydroxydes de fer en fonction de Eh et pH

Des recherches s'appuyant sur des données théoriques, le produit de solubilité de  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , ont permis par exemple à JEFFERY (1960) d'aboutir à une équation exprimant la relation qui existe entre  $E_h$ , pH et la concentration en fer ferreux. Pour une température de 30 °C cette équation s'écrit :

$$E_h = 1,033 - 0,061 \log \text{Fe}^{2+} - 0,18 \text{ pH}.$$

HALVORSON et STARKEY établissaient en 1927 une équation théorique analogue reliant la concentration en fer ferreux et le pH à la teneur en oxygène gazeux.

Nous avons déjà remarqué que dans les sols, la relation existant entre  $E_h$  et pH n'est pas toujours linéaire ; par ailleurs les conditions d'équilibre du fer dépendent, outre le potentiel d'oxydoréduction et le pH, de la présence éventuelle de sulfure, de carbonate ou de complexes organiques ou minéraux (HEM, 1960). Ceci limite beaucoup l'intérêt de telles équations, qui semblent n'être que des formules dont l'application n'est valable que pour un type de sol et des conditions de milieu données, excluant ainsi toute possibilité de généralisation.

### 3.4. FACTEURS INFLUENÇANT LA RÉDUCTION DU FER

L'idée suivant laquelle la réduction du fer nécessite la présence de *matière organique* a été exprimée dès 1905 par VYSOTSKIY. Pour de nombreux auteurs cette réduction est considérée comme un processus biologique. Pour STARKEY et HALVORSON (1927) elle est une réaction secondaire qui se produit au cours de la décomposition des substances organiques par les micro-organismes. Pour KARBACH (1961) la réduction est la conséquence d'un processus microbien qui dépend de la richesse bactérienne du milieu, du pH et de la température. BROMFIELD (1954) insiste sur le caractère enzymatique de la réduction qui se produirait en présence des cellules mortes ayant une deshydrogénase. Cette idée est reprise par OTTOW (1968) qui inclut dans les processus de réduction du fer ferrique un mécanisme enzymatique dû à la réductase des nitrates. De nombreux micro-organismes semblent pouvoir intervenir. Parmi les espèces identifiées on peut citer les bactéries suivantes : *Bacillus polymyxa*, *B. circulens*, *B. megaterium*, *B. subtilis*, *Aerobacter aerogenes*, *Citrobacter freundii*, *Micrococcus roseus*, *Escherichia coli* et des champignons tels que : *Actinomyces repens*, *Alternaria tenuis*, *Fusarium olisporum* et *F. solani* (OTTOW et KLOPOTEK, 1969). Cependant BLOOMFIELD (1951) tout en admettant le processus biologique estime, après avoir fait des essais avec un matériel d'étude (sol plus substances organiques) préalablement stérilisé et obtenu du fer réduit, que la réduction peut se produire indépendamment de l'activité des micro-organismes. En fait, d'après des travaux récents (KAMURA et coll. 1963, TAKAI et coll. 1963, DARAGAN 1967) il semble que l'on peut avoir :

- une réduction du fer due à un mécanisme *physico-chimique* lié à la présence de substances organiques oxydables,
- mais surtout une réduction *biologique* due à une microflore non spécifique ; l'activité des micro-organismes dépendant de la *richesse en matière organique* et de la présence des formes actives de celle-ci (J. SIUTA 1967).

L'effet favorable de la matière organique sur le développement des conditions réductrices a été maintes fois démontré. Tout rapport organique à un sol inondé provoque une chute des valeurs du potentiel d'oxydoréduction et une augmentation des quantités de fer ferreux (MOTOMURA et coll. 1961, AOMINE 1962, MEEK et coll. 1968).

*La richesse en fer* semble retarder la réduction du fer ferrique en fer ferreux. TAKAI, KOYAMA et KAMURA (1963) observent que dans deux sols présentant des teneurs en matière organique voisines mais des richesses en fer différentes, la formation de fer ferreux commence plus tôt dans le sol le plus pauvre en fer. PONNAMPERUMA et CASTRO en 1964 notent que la décroissance de  $E_h$ , par conséquent le développement des conditions réductrices, apparaît fortement tamponné dans les sols riches en fer actif. Le *degré d'hydratation* des hydroxydes intervient aussi. Les hydroxydes de fer deshydratés bien cristallisés sont relativement peu solubles et peu réductibles, les hydroxydes fortement hydratés sont facilement réductibles (MERKLE 1955).

Les anions jouent un rôle dans les phénomènes de réduction. BETREMIEUX (1950) a été amené à comparer l'effet de différents sels ammoniacaux servant d'élément énergétique aux micro-organismes



dans des essais en colonne de terre enrichie en glucose. Il constate que seul le *sulfate* permet la réduction rapide du fer. Si avec le *chlorure* la réduction reste évidente, elle est beaucoup moins importante avec le *phosphate* et nulle avec le *nitrate*. Il semble que l'ion  $\text{SO}_4^{--}$  favorise nettement la fermentation de la matière organique et par suite la réduction des oxydes de fer. L'effet des nitrates sur la rétrogradation de la réduction du fer a été depuis mis plusieurs fois en évidence. MOTOMURA et YAMANAKA (1963a) dans une étude visant à relier la formation de fer ferreux au métabolisme de l'azote, constatent que la quantité de fer ferreux dans le sol inondé est affectée par l'addition de composés azotés et ceci en fonction de leur forme et de leur concentration. La diminution des quantités de fer réduit est d'autant plus forte que la concentration en nitrate apportée est plus importante. Par contre l'addition d'azote ammoniacal en accroissant l'activité microbienne favorise la formation de fer ferreux.

### 3.5. IMPORTANCE DE LA RÉDUCTION DU FER DANS LES PROCESSUS INTERVENANT DANS LA PÉDOGENÈSE

Un premier effet de la réduction du fer est la *modification de la couleur du sol*. IRI et MARUTA (1958) observent au Japon des changements de couleur saisonniers, en particulier pendant la culture du riz : dans les horizons superficiels labourés, les sols étant inondés, les teintes grises bleutées se développent tandis que les taches brun jaune disparaissent ; dans les horizons profonds, couleurs et formes des taches subissent peu de variations. Ces changements de couleur consécutifs aux phénomènes de réduction ont été décrits par de nombreux auteurs (KAMOSHITA et YAMADA, 1959 ...). AFANAS'YEV (1930) relie la couleur du gley à l'apparition de *nouveaux minéraux* ; BLOOMFIELD (1951) explique ce changement de couleur par la *perte par les argiles, d'un film d'oxyde* qui masque leur propre teinte. MOTOMURA et YAMANAKA (1963) attribuent la couleur des sols réduits à la *présence de fer ferreux*, qui extrait, est jaune gris ou gris vert. Mais la couleur grise du gley ne peut pas être due uniquement au fer ferreux facilement extractible, elle correspond vraisemblablement, pour une grande part, à l'adsorption des composés organo-ferreux par les minéraux argileux (BLOOMFIELD 1952-1963). Pour DANIELS, SIMONSON et HANDY (1961) il existe une relation entre la couleur et la *concentration en fer ferreux*. Les horizons des profils dont les « hues » Munsell sont 2,5 Y et 5 Y ne présentent pas nécessairement des zones d'intense réduction et ont le plus souvent de faibles teneurs en fer ferreux (moins de 10  $\mu\text{g}$ ) ; ceux dont la couleur est gris neutre ou gris vert ont généralement des concentrations en fer réduit supérieures à 20  $\mu\text{g}$ . Les échantillons gris neutre contrairement à ceux qui sont gris vert, ne changent pas de couleur quand ils sont exposés à l'air. Cette observation semble devoir être mise en parallèle avec le maintien au cours de la saison sèche, de la couleur grise caractéristique des gleys des sols hydromorphes des régions tropicales (voir par exemple des cartes pédologiques de reconnaissance au 1/200 000 de la République du Tchad, réalisées par l'ORSTOM). La question de la nature de la couleur spécifique du gley reste à résoudre, il est vraisemblable que toutes les hypothèses émises sont exactes, mais qu'elles correspondent à différents stades de la gleyification (ZAYDEL'MAN, 1965).

Un deuxième effet de la réduction du fer est la *possibilité* de migration de cet élément sous forme ferreuse. A pH acide il peut migrer sous forme ionique, mais le processus le plus important est la formation de complexes par suite de l'intervention de la fraction colloïdale organique. La rétention de cations ou leur tendance à former des *complexes organométalliques* dépendent de la valence et de la nature de l'ion (BROADBENT et OTT 1957). Ces complexes peuvent être *pseudosolubles* (en particulier avec les acides fulviques) et ont la possibilité de migrer, ou *insolubles* (avec les acides humiques) (DUCHAUFOR 1963). On peut avoir deux types de complexes :

— la *forme anionique*, qui correspond à la formation d'un anion complexe où les charges positives du cation sont généralement entièrement masquées ; cette forme est stable,

— la *forme cationique*, qui conserve des charges positives et qui est moins stable (DUCHAUFOUR 1968).

La nature des complexes formés entre le fer et les acides fulviques, par exemple, est étroitement liée aux conditions du milieu. Ces différents complexes apparaissent facilement identifiables par leur courbe d'analyse thermique différentielle. (DUPUIS et all. 1970).

La baisse du potentiel d'oxydoréduction provoque souvent la mobilisation du fer par complexation. (BLOOMFIELD, 1952 ; LOSSAINT, 1959). Plus généralement, il est admis que cette mobilisation sous forme de complexe est favorisée par :

- une forte production d'anions complexants,
- le milieu réducteur,
- l'acidité du milieu.

La formation d'un gley avec forte réduction du fer, nécessite en milieu neutre un abaissement du potentiel d'oxydoréduction beaucoup plus fort qu'en milieu acide (MATSUO et coll. 1962, ZAYDEL'MAN et all. 1963, GREENE 1963, KAURICHEV et all. 1967) et si la réduction du fer est encore possible à pH 7, sa *solubilisation* et sa *mobilisation* restent faibles. Les composés organiques n'offrent, en particulier, en milieu riche en calcium qu'un faible pouvoir complexant (LOSSAINT, 1959). Le fer dans ce cas a tendance à s'accumuler sous forme ferreuse insoluble :  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ,  $\text{FeCO}_3$ . Il peut y avoir cependant migration sur de faibles distances par suite de la transformation du carbonate ferreux en bicarbonate, quand la teneur en gaz carbonique dissous devient élevée (SCHAEFFER 1967). Si par contre le milieu est acide et riche en composés organiques qui exercent vis-à-vis du fer un fort pouvoir de réduction et une action complexante très nette, les possibilités de migration sont importantes. On obtient parfois des zones réduites très appauvries en fer donnant un *gley blanchi* et des zones enrichies en fer soit dans le profil (migration verticale) soit dans des parties privilégiées du paysage (migration latérale).

Un processus intervenant dans la formation des sols hydromorphes a été étudié récemment par R. BRINKMAN (1970) : la *ferrolyse*. Ce processus correspond à la destruction de la capacité d'échange en cation par des réactions d'échange faisant intervenir le fer, lorsque les cycles saisonniers présentent une alternance des conditions oxydantes ou réductrices vis-à-vis du fer. Ce processus, différent de la gleyification qui ne nécessite pas l'élimination des produits des réactions, peut expliquer la faiblesse anormale de la capacité d'échange des horizons de surface de certains sols hydromorphes et leur acidification (PONNAMPERUMA, 1964). Pendant la phase anaérobie, il y aurait réduction du fer, oxydation de la matière organique et formation d'ions hydroxydes. Le fer ferreux déplace les cations échangeables (BAO et al., 1964) qui peuvent être lessivés (YU et LIU, 1964 ; KAWAGUCHI et KYUMA, 1968). Pendant la phase aérobie le fer ferreux est réoxydé et on aurait de l'hydroxyde ferrique et des ions hydrogène. Ces derniers déplaceraient le fer ferreux échangeable et corroderaient les couches octaédriques. Ainsi à chaque cycle des cations seraient entraînés par lessivage et une partie des argiles détruite .

### 3.6. IMPORTANCE DE L'OXYDATION DU FER DANS LES PROCESSUS INTERVENANT DANS LA PÉDOGENÈSE

Le fer réduit est facilement réoxydé dès que les valeurs du potentiel d'oxydoréduction augmentent. Cette augmentation se produit en général quand le sol se dessèche, par suite de la suppression de la limitation des échanges gazeux entre le sol et l'atmosphère, limitation qui était due à la saturation du sol par l'eau.

Morphologiquement la réoxydation du fer se traduit par deux effets :

- un changement de la couleur du sol, lié à l'apparition de composés ferriques de teintes brunes à jaune rouge.
- une immobilisation des composés du fer dans le sol.

En effet, si l'ion  $Fe^{2+}$  peut exister dans les sols, la forme ionique oxydée est exceptionnelle (sols très acides, voir la figure page 17). En ce qui concerne les complexes formés avec la matière organique, il existe un seuil de pH pour lequel un complexe organo minéral de composition donnée précipite (point isoélectrique). Ce seuil étant plus élevé pour les complexes ferreux que pour les complexes ferriques, une augmentation de  $E_h$  entraînant rapidement l'oxydation, provoque la précipitation de composés ferriques (KAURICHEV et al., 1958). Plus généralement, la précipitation du fer complexé peut être due à quatre causes :

- oxydation du fer ferreux complexé (qui correspond à un abaissement du pH de précipitation, i.e. du point isoélectrique).
- surcharge additionnelle de cations complexés rencontrés au cours de la migration, qui abaisse également le point isoélectrique (ADACHI, 1964).
- élévation du pH.
- biodégradation par les micro-organismes de l'anion organique (ARISTOVSKAYA, 1961).

Comme la réduction, l'oxydation du fer résulte donc de mécanismes physico chimiques et de mécanismes biologiques (BRUCKERT et DOMMERGUES, 1968).

Pour WIKLANDER (1945) les principaux agents de l'oxydation sont des bactéries dont les genres les plus importants sont : *Gallionella*, *Leptothrix*, *Crenothrix*. Pour TEN (1967) les micro-organismes responsables de la décomposition des complexes organo métalliques sont essentiellement du genre : *Metallogenium* et *Pedomicrobium*.

Dans les gleys les ségrégations de couleur se localisent surtout autour des pores et, dans les horizons de surface, autour des racines (BLOOMFIELD, 1952 ; BLUMEL, 1962 ; OGLEZNEV, 1968), elles sont d'autant plus nettes que le sol est mal drainé (IRI et MARUTA, 1958). La présence des canaux racinaires gainés de fer oxydé est due, d'après SCHROEDER et SCHWERTMANN (1955), à un processus biochimique. La consommation d'oxygène et la production de gaz carbonique et d'ion hydrogène par les racines vivantes, conduisent à une baisse de  $E_h$  et pH permettant la réduction du fer. Après la mort des racines, la réoxydation provoque la précipitation et le dépôt concentrique de composés ferriques qui cimentent les particules du sol autour des racines. Il faut opposer à ce mécanisme une réaction de défense des racines des plantes qui peuvent modifier localement les conditions réductrices, lorsque celles-ci sont très fortes, par le développement d'une rhizosphère oxydante qui protège les racines contre les risques de toxicité due à un excès de substances réduites (JEFFERY, 1961 a ; TAKIJIMA, 1965 ; ARMSTRONG, 1967).

On observe aussi dans les sols hydromorphes des taches et des concrétions plus ou moins arrondies. Une explication du mécanisme de formation de ces ségrégations a été proposée par BLUMEL (1968). Dans les sols saturés, le fer de la surface des agrégats est dissous par réduction et transporté surtout à l'intérieur des agrégats. Lors du dessèchement du sol, la pénétration de l'oxygène à l'intérieur des agrégats provoque la précipitation des hydroxydes de fer. Des concrétions peuvent se former quand la diffusion de l'oxygène est rapide, alors que quand elle est lente, ce sont surtout des marbrures qui apparaissent, le fer pouvant revenir à la surface des agrégats. La marmorisation semble être une formation incomplète de concrétions.

Les minéraux les plus fréquents dans les taches et les concrétions sont la lepidocrocite et la goëthite (KOJIMA et KAWAGUCHI, 1968). Certaines substances organiques telles que les citrates, tartrates, malates, phosphates inhibent ou retardent la cristallisation de l'hydroxyde ferrique amorphe (SCHWERTMANN, FISHER et PAPENDORF, 1968).

La localisation, le développement, la forme et la composition des taches et des concrétions sont intéressants à étudier pour une meilleure compréhension de la formation des sols marqués par l'hydromorphie, car ces caractères peuvent être reliés au régime hydrique et plus spécialement au degré d'inondation (BOGDANOV et VOROPAEVA, 1969). OGLEZNEV (1968) remarque que le maximum de concrétionnement est généralement observé dans l'horizon qui subit les plus fortes variations d'humidité et que les concrétions sont compactes quand la saturation est de courte durée, plus friables quand elle est prolongée.

## CONCLUSION

Les termes de gley ou de pseudogley ont souvent été utilisés pour définir des horizons dont les caractères morphologiques sont assez différents. Cependant, des études déjà réalisées, il est possible de retenir quelques caractères distinctifs :

Les gleys présentent une prédominance de couleur grise (gris bleu ou gris vert) de chroma inférieur ou égal à 2 (notation Munsell). Les pseudogleys ont des taches ou des concrétions de couleurs vives (jaune-brune-rouge) qui contrastent avec la couleur de fond de l'horizon, dans lequel on peut parfois distinguer des zones plus claires, parfois grises, plus ou moins anastomosées et qui correspondent à des zones qui après une réduction due à la saturation du sol ont subi une faible réoxydation.

Dans les gleys les taches de couleurs vives et à limites nettes se localisent autour des pores ou forment des gaines autour des racines. Cependant ce caractère peut être atténué quand l'horizon est appauvri en fer (gley blanchi) ; il peut être alors difficile de déterminer un gley, surtout quand l'horizon est humifère, la couleur grise pouvant être dans ce cas attribuée à la présence de matière organique.

Dans les pseudogleys les taches et concrétions se localisent dans les agrégats et présentent souvent des auréoles de couleurs différentes.

Cette recherche de caractères distinctifs des gleys et des pseudogleys est basée, jusqu'à présent, essentiellement sur des observations macroscopiques de la couleur et surtout la localisation des ségrégations. L'utilisation sans cesse croissante de techniques d'études micromorphologiques, permettant d'accéder à une échelle plus fine, devrait donner des indications intéressantes.

On a souligné par ailleurs la difficulté qu'il y a, à relier des caractères morphologiques à un type d'évolution bien défini. Ceci est dû au fait que l'on peut observer une même morphologie dans des sols qui ont des régimes hydriques très différents correspondant à des conditions écologiques souvent fort variées (ZAYDEL'MAN, 1965).

La présente étude a fait ressortir l'importance des phénomènes de réduction et d'oxydation dans la redistribution du fer, élément intéressant à considérer, de par ses caractères, comme indicateur de l'hydromorphie.

Les études visant à relier :

- les régimes hydrique ou d'aération et en particulier la durée de saturation du sol par l'eau,
  - le développement et l'intensité des phénomènes de réduction ou d'oxydation, conséquences de ces régimes,
  - et les caractères morphologiques qui peuvent être considérés comme les effets de ces phénomènes qui marquent le sol,
- sont nécessaires pour parvenir à une meilleure compréhension de la formation des sols hydromorphes.

Ces quelques remarques montrent aussi combien il peut être hasardeux de préconiser des opérations permettant la mise en valeur de tels sols (par drainage, par exemple) d'après la simple observation des caractères morphologiques sans étude préalable des conditions d'évolution et en particulier sans la connaissance du régime hydrique.

Il faut enfin signaler que, dans un but plus agronomique, la connaissance de l'intensité des phénomènes de réduction est importante quand il y a des risques de toxicité pour les plantes cultivées, toxicité due à la présence d'un excès de substances réduites. L'apport d'éléments faisant rétrograder la réduction a dans ce cas un effet favorable (apport de nitrates par exemple). Inversement l'oxydation, provoquant l'immobilisation des hydroxydes, peut constituer un obstacle à la réalisation d'un système de drainage efficace par suite d'un colmatage des drains résultant de la précipitation des composés ferriques. De nombreuses études ont été faites pour pallier cet inconvénient ; on peut signaler celle de PUUSTJARVI (1952) qui préconise soit la destruction des bactéries responsables de l'oxydation (par addition de cuivre dans les drains), soit la précipitation des hydroxydes au-dessus du niveau des drains par augmentation du pH du sol (chaulage).

## BIBLIOGRAPHIE

- ADACHI (M.), 1964. — Eluviation and accumulation of sesquioxides by fulvic acid. I. Interaction between fulvic acid and sesquioxides soils. *Soil Sci. and Plant Nutr.*, vol. 10, 4, p. 43. *J. Sci. Soil Manure*, 1964, vol. 35, n° 1, pp. 29-32. Résumé anglais dans *Soil Sci. Plant Nutrition*, 1964, vol. 10, p. 185.
- AOMINE (S.), 1962. — A review of research on redox potentials of paddy soils in Japan. *Soil. Sci.*, vol. 94, 1, pp. 6-13.
- ARISTOVSKAYA (T.V.), 1961. — Accumulation of iron during decomposition of organo mineral complexes of humic substances by microorganisms. *Dokl. Akad. Nauk.*, 136, pp. 954-957. Résumé anglais dans *Soils Fertil.* vol. 24, 3, ref. 1200.
- ARMSTRONG (W.), 1967. — The relationship between oxidation reduction potentials and oxygen diffusion levels in some waterlogged organic soils. *J. Soil. Sci.*, vol. 18, pp. 27-34.
- ASIT MUKHOPADHYAY, FISHER (T.R.), SMITH (G.E.), 1967. — Submergence and liming effects on soil : I. Changes in pH,  $E_h$  and manganese uptake by rice plants. *Soil. Sci.*, vol. 104, 2, pp. 107-112.
- BAO (H.M.), LIU (C.K.), WU (C.), 1964. — Studies on oxidation reduction processus in paddy soils. VII. Forms of ferrous iron. *Acta pedol. sinica*, 12, pp. 297-306. Résumé anglais dans *Soils Fertil.* 1965, vol. 28, 2, réf. 687.
- BENNETT (H.), HAWLEY (W.G.), 1963. — Determination of ferrous oxyde high silica materials and aluminosilicates, in : *Methods of silicate analysis* 2nd ed. Academic Press, London and New York, pp. 284-285.
- BETREMIEUX (R.), 1950. — Importance de quelques anions dans les phénomènes dus aux fermentations dans les sols. *C.R. Acad. Sci. Paris*, t. 230, pp. 1892-1893.
- BLOOMFIELD (C.), 1951. — Experiment on the mechanism of gley formation. *J. Soil. Sci.*, vol. 2, pp. 196-211.
- BLOOMFIELD (C.), 1952. — The distribution of iron and aluminium oxides in gley soils. *J. Soil. Sci.*, vol. 3, 2, pp. 167-171.
- BLOOMFIELD (C.) 1963. — Mobilisation phenomena in soils. *Rep. Rothamsted exp. St. for 1963*, pp. 226-239.
- BLUME (H.P.), 1968. — Zum mechanismus der Marmorierung und Konkretionsbildung in Stauwasserböden. *Z. Pflanz. Düng. Bodenkunde*. Bd 119, 2, pp. 124-134.
- BLUMEL (F.), 1962. — Formen der Eisenoxyhydrat Ausscheidungen in Gleyen und Pseudogleyen. *Z. Pflanz. Düng. Bodenkunde*, Bd 98, pp. 258-264.
- BOGDANOV (N.I.), VOROPAEVA (Z.I.), 1969. — Mn-Fe concentrations in West Siberian chernozems as an index of their hydromorphic character. *Soviet. Soil. Sci.*, n° 6, pp. 642-656.
- BOHN (H.L.), 1968. — Electromotive force of inert electrodes in soil suspensions. *Soil. Sci. Soc. Amer. Proc.*, vol. 32, 2, pp. 211-215.
- BOHN (H.L.), 1969. — The EMF platinum electrodes in dilute solutions and its relation to soil pH. *Soil. Sci. Soc. Amer. Proc.*, vol. 33, 4, pp. 639-640.

- BONNER (F.T.), RALSTON (C.W.), 1968. — Oxidation reduction potential of saturated forest soils. *Soil. Sci. Soc. Amer. Proc.*, vol. 32, pp. 111-112.
- BRINKMAN (R.), 1970. — Ferrollysis, a hydromorphic soil forming process. *Geoderma*, vol. 3, 3, pp. 199-206.
- BROADBENT (F.), OTT (J.), 1957. — Soil organic matter-metal complexes. I. Factors affecting retention of various cations. *Soil. Sci.*, vol. 85, 6, pp. 419-427.
- BROMFIELD (S.), 1954. — Reduction of iron by bacteria. *J. Soil. Sci.*, vol. 5, 1, pp. 129-139.
- BROWN (L.A.), 1934. — Oxidation reduction potentials in soils. I. Principles and electrometric determination. *Soil. Sci.*, vol. 37, pp. 65-76.
- BRUCKERT (S.), DOMMARGUES (Y.), 1968. — Importance relative de l'immobilisation physicochimique et de l'immobilisation biologique du fer dans les sols. *Sci. du sol*, n° 1, pp. 19-28.
- BUBENICEK (L.), 1964. — L'oxydoréduction en sédimentologie. *Bull. BRGM*, n° 4, pp. 1-36.
- CHARLOT (G.), BEZIER (D.), 1949. — Dosage du fer ferreux dans les roches silicatées, in : *Méthodes modernes d'analyse quantitative minérale*. 2<sup>e</sup> éd. Masson, Paris, p. 437.
- CHARLOT (G.), 1957. — L'analyse qualitative et les réactions en solution. Masson, Paris, 368 p.
- COPELAND (O.L.), 1957. — A study of the influence of moisture and compaction on soil oxidation reduction potentials. *Soil. Sci. Soc. Amer. Proc.*, vol. 21, pp. 269-271.
- COURSIER (J.), 1952. — Interprétation des mesures potentiométriques au moyen des courbes de polarisation. *Anal. Chim. Acta*, vol. 7, pp. 77-94.
- DANIELS (R.B.), SIMONSON (G.H.), HANDY (R.L.), 1961. — Ferrous iron content and colour of sediments. *Soil. Sci.*, vol. 91, pp. 378-382.
- DARAGAN (Y.) .— Microbiology of gley process. *Soviet. Soil. Sci.*, n° 2, pp. 228-235.
- DUCHAUFOUR (P.), 1963. — Note sur le rôle du fer dans les complexes argilo humiques. *C.R. Acad. Sc. Paris*, t. 256, pp. 2657-2660.
- DUCHAUFOUR (P.), 1968. — L'évolution des sols. Essai sur la dynamique des profils. Masson, Paris, 94 p.
- DUPUIS (T.), JAMBU (P.), DUPUIS (J.), 1970. — Sur les formes de liaison entre le fer et les acides fulviques des sols hydromorphes. *C.R. Acad. Sc. Paris*, t. 270, pp. 2264-2267.
- GRECHIN (I.P.), CHIENG (Y.S.), 1960. — Influence of various concentrations of gaseous oxygen in the air of the soil on the oxidation-reduction conditions. *Soviet. Soil. Sci.*, n° 7, pp. 775-778.
- GREENE (H.), 1963. — Propects in soil science. *J. Soil. Sci.*, vol. 14, pp. 1-11.
- HALVORSON (H.O.), STARKEY (R.L.), 1927. — Studies on the transformation of iron in nature. *J. phys. Chem.*, 31, pp. 626-631.
- HEM (J.D.), CROPPER (W.H.), 1959. — Survey of ferrous - ferric chemical equilibria and redox potentials. *U.S. Geol. Surv., Water Supply Paper*, n° 1459 A, pp. 1-31.
- HEM (J.D.), 1960. — Restraints on dissolved ferrous iron imposed by bicarbonate and pH. *U.S. Geol. Surv., Water Supply Paper*, n° 1459 A, pp. 33-35.
- HOARE (J.P.), 1965. — Oxygen overvoltage measurements on bright platinum in acide solution. III. Nitric acid passivated bright platinum. *J. electrochemical Soc.* 112, pp. 849-853.
- IGNATIEFF (V.), 1937. — Method for determining ferrous iron in soil solution and a study of the effect of light on the reduction iron by citrate and 2.2 dipyridyl. *J. Soc. chem. Industr.*, 55, pp. 407-410.
- IGNATIEFF (V.), 1941. — Détermination and behaviour of ferrous iron in soils. *Soil. Sci.*, vol. 51, pp. 249-256.
- IRI (H.), MARUTA (I.), 1958. — Studies on the transformation of iron in rice fields under flooded conditions. 2. Seasonal change in the soil profile. *J. Sci. Soil Manure*, vol. 28, n° 12, pp. 477-482, résumé anglais dans *Soil and Plant Food*, 1958, vol. 4, p. 49.
- JEFFERY (J.W.O.), 1960. — Iron and Eh of waterlogged soils with particular reference to paddy. *J. Soil. Sci.*, vol. 11, 1, pp. 140-149.
- JEFFERY (J.W.O.), 1961a. — Defining the state of reduction of a paddy soil. *J. Soil. Sci.*, vol. 12, 1, pp. 172-179.
- JEFFERY (J.W.O.), 1961b. — Measuring the state of reduction of a waterlogged soil. *J. Soil. Sci.*, vol. 12, 2, pp. 317-325.
- KAMOSHITA (Y.), YAMADA (Y.), 1959. — The change in soil colour caused by reduction. *J. Sci. Soil. Manure*, vol. 30, n° 3, pp. 102-104, résumé anglais dans *Soil and Plant Food*, 1959, vol. 5, p. 45.
- KAMURA (T.), TAKAI (Y.), ISHIKAWA (K.), 1963. — Microbial reduction mechanism of ferric iron in paddy soils (Part 1). *Soil. Sci. Plant Nutrit.*, vol. 9, 5, pp. 1-5.

- KARBACH (L.), 1961. — Untersuchungen über den Einfluss der Bodenmikroorganismen auf die Redoxverhältnisse in Boden. *Landw. Forsch.* Bd, 14, pp. 64-69.
- KAUFFMANN (J.), BOQUEL (G.), TOUSSAINT (P.), 1956. — Influence de la matière organique sur le potentiel d'oxydoréduction des terres. *Int. Congr. Soil. Sci.*, 6, 1956, Paris, vol. C, pp. 447-452.
- KAURICHEV (I.S.), KULAKOV (Ye.V.), NOZDRUNOVA (Ye.M.), 1958. — Formation and migration of organic iron compounds in soil. *Soviet. Soil. Sci.*, n° 12, pp. 1307-1313.
- KAURICHEV (I.S.), SHISHOVA (V.S.), 1967. — Oxidation reduction conditions of coarse textured soils of the Meshchera lowland. *Soviet. Soil. Sci.*, 5, pp. 636-646.
- KAWAGUCHI (K.), KYUMA (K.), 1968. — Fertility characteristics of the lowland rice soils in some southern Asian countries. *T. Int. Congr. Soil. Sci.*, 9, 1968, Adelaïde, 4, pp. 19-31.
- KOJIMA (M.), KAWAGUCHI (K.), 1968. — Identification of free iron minerals in rusty mottles in paddy soils in Japan. *J. Sci. Soil Manure*, vol. 39, n° 7, pp. 349-353, résumé anglais dans *Soil Sci. Plant Nutrit.*, 1969, vol. 15, p. 48.
- KUMADA (K.), ASAMI (T.), 1958. — A new method for determining ferrous iron in paddy soils. *Soil. and Plant Food*, vol. III, pp. 187-193.
- KURAYEV (V.N.), 1969. — Oxidation-reduction conditions in gleyed sod podzolic soils. *Soviet. Soil. Sci.*, 3, p. 249.
- LAATSCH (W.), SCHLICHTING (E.), 1959. — Bodentypus und Bodensystematik. *Z. Pflanz. Düng. Bodenkunde*, Bd 87, pp. 97-108.
- LIU (C.K.), YU (T.J.), 1962. — Oxidation reduction processes in paddy soils. V. Determination of the reducing compounds. *Acta Pedol. Sin.*, vol. X, pp. 13-28. Résumé anglais dans *Soils Fertil.*, 1963, 26, 1, réf. 8.
- LOSSAINT (P.), 1959. — Etude expérimentale de la mobilisation du fer des sols sous l'influence des litières forestières. *Ann. agron.*, 10, pp. 369-414.
- McKENZIE (L.J.), ERICKSON (A.E.), 1954. — The use of redox potentials in the studies of soil genesis. *Soil. Sci. Soc. Amer. Proc.*, vol. 18, pp. 481-485.
- MANDAL (L.N.), 1960. — Transformation of iron and manganese in waterlogged rice soils. *Soil. Sci.*, vol. 91, pp. 121-126.
- MATSUO (H.), GOTOH (S.), SAKURAI (T.), 1962. — Relationship in the redox potentials and changes in the system of iron and nitrate in paddy soils. *Bull. Kyushu agric. Exp. Stn.*, 7, pp. 325-333, résumé anglais dans *Soils Fertil.*, 1963, vol. 26, 1, réf. 44.
- MEEK (B.), McKENZIE (A.), GRASS (L.), 1968. — Effects of organic matter, flooding time and temperature on the dissolution of iron and manganese from soil in situ. *Soil. Sci. Soc. Amer. Proc.*, vol. 32, 5, pp. 634-638.
- MERKLE (F.G.), 1955. — Oxidation-reduction processes in soils. in : *Chemistry of the soil*. ed. by F.E. Bear. Reinhold Publ. Corporation, New York, pp. 200-218.
- MORISON (C.G.T.), DOYNE (H.T.), 1914. — Ferrous iron in soils. *J. agric. Sci.*, 6, pp. 97-101.
- MOTOMURA (S.), AKIYAMA (Y.), YAMANAKA (K.), 1961. — Effect of organic matter on soil metabolism under submerged conditions. *J. Sci. Soil. Manure*, vol. 32, n° 12, pp. 605-612, résumé anglais dans *Soil Sci. Plant Nutrit.* 1962, vol. 8, n° 2, pp. 43-44.
- MOTOMURA (S.), 1962. — Effect of organic matter on the formation of ferrous iron in soil. *Soil. Sci. and Plant. Nutr.*, vol. 8, 1, pp. 20-29.
- MOTOMURA (S.), YAMANAKA (K.), 1962. — Studies on the gley formation of soils. 3. Relationship between ferrous iron formation and nitrogen metabolism. *J. Sci. Soil. Manure*, vol. 33, n° 8, pp. 391-396, résumé anglais dans *Soil. Sci. Plant. Nutrit.*, 1963, vol. 9, 1, p. 41.
- MOTOMURA (S.), YAMANAKA (K.), 1963. — Studies on the gley formation of soils. 4. Development of reduced soil color in relation to ferrous iron. *J. Sci. Soil. Manure. Japan* 34, 11, pp. 428-432. Résumé anglais dans *Soils Fertil.*, 1965, vol. 28, 3, réf. 1667.
- MOTOMURA (S.), YOKOI (H.), 1969. — Fractionation method of ferrous iron in paddy soil. *Soil. Sci. Plant. Nutrit.*, vol. 15, pp. 28-37.
- MUCKENHAUSEN (E.), 1963. — Pseudogley. *Sci. du Sol*, n° 1, pp. 21-29.
- NGUYEN KHA, DUCHAUFOUR (P.), 1969. — Note sur l'état du fer dans les sols hydromorphes. *Sci. du Sol*, n° 1, pp. 97-110.
- NOVIKOV (P.M.), 1960. — Constant electrode device for the study of the dynamics of oxidation reduction conditions in soils. *Soviet. Soil. Sci.*, n° 5, pp. 558-559.
- OGLEZNEV (A.K.), 1968. — New formations in fine textured hydromorphic sod podzolic soils and their importance for identification purposes. *Soviet. Soil. Sci.*, n° 3, pp. 327-339.

- OTTOW (J.C.), 1968. — Evaluation of iron reducing bacteria in soil and physiological mechanism of iron reducing. *Aerobacter aerogenes*. *Z. allg. Mikrobiol.*, 8, pp. 441-443. Résumé anglais dans *Soils Fertil.*, 1969, vol. 32, 3, réf. 2043.
- OTTOW (J.C.), KLOPOTEK (A.V.), 1969. — Enzymatic reduction of iron oxide by fungi. *Appl. Microbiol.* 18, pp. 41-43. Résumé anglais dans *Soils Fertil.*, 32, 6, réf. 4202.
- PEARSALL (W.H.), MORTIMER (C.H.), 1939. — Oxidation and reduction potentials in waterlogged soils natural waters and muds. *J. Ecol.*, 27, pp. 483-501.
- PONNAMPERUMA (F.N.), CASTRO (R.U.), 1964a. — Redox systems in submerged soils. *Int Congr. Soil. Sci.*, 8, 1964, Bucarest, vol. III, pp. 379-386.
- PONNAMPERUMA (F.N.), 1964b. — Dynamics aspects of flooded soils and the nutrition of rice plant. *Mineral nutrition of the rice plant. Intern. Rice Res. Inst.*, Symposium 1964, Los Banos, Philippines, pp. 295-328.
- PONNAMPERUMA (F.N.), TIANCO (E.M.), LOY (T.), 1967. — Redox Equilibria in flooded soils : I. The iron hydroxides systems. *Soil. Sci.*, vol. 103, 6, pp. 374-382.
- PRUDEN (G.), BLOOMFIELD (C.), 1969. — The effect of organic matter on the determination of iron (II) in soils and rocks. *Analyst.*, vol. 94, pp. 688-689.
- PURI (A.N.), SARUP (A.), 1938. — Oxidation reduction potentials in soils. *Soil. Sci.*, vol. 46, pp. 323-329.
- PUUSTJARVI (V.), JUUSELA (T.), 1952. — On rust precipitates present in drainage pipes and on the means of preventing their formation. *Acta. agric. Scand.*, 2, pp. 131-152.
- QUISPEL (A.), 1947. — Measurement of the oxidation reduction potentials of normal and inundated soils. *Soil. Sci.*, vol. 63, 4, pp. 265-277.
- REDMAN (F.H.), PATRICK (W.H. Jr), 1965. — Effect of submergence on several biological and chemical soil properties. *Bull. La agric. Exp. Sin.* 592, 28 p. Résumé dans *Soils Fertil.*, 1966, 29, 1, réf. 175.
- RICKMAN (R.W.), LETEY (J.), AUBERTIN (G.M.), STOLZY (J.M.), 1968. — Platinum microelectrode poisoning factors. *Soil. Sci. Soc. Amer. Proc.*, vol. 32, 2, pp. 204-208.
- ROBICHET (O.), 1957. — Recherches sur les oxydes de fer et de manganèse dans les sols. *Ann. agron.*, n° 4, pp. 511-572.
- RODRIGO (D.M.), POLLARD (A.G.), 1962. — Chemistry of waterlogged soils. 1. Changes in oxidation reduction potentials in two soils on submergence, influence of pH and organic matter. *J. Sci. Food. Agric.*, vol. 13, 1, pp. 43-48.
- SCHAEFER (R.), 1967. — Evolution et caractéristiques de l'activité microbiologique dans les sols hydromorphes mesotrophes de la plaine d'Alsace. *Revue Ecol. Biol. Sol*, t. IV, 3, pp. 385-437.
- SCHRODER (D.), SCHWERTMANN (U.), 1955. — Zur Entstehung von Eisen Konkretionen in Boden. *Naturwiss.* 42, pp. 255-256.
- SCHWERTMANN (U.), FISHER (W.R.), PAPENDORF (H.), 1968. — The influence of organic compounds on the formation of iron oxides. *Int. Congr. Soil. Sci.*, 9, 1968, Adélaïde, vol. 1, pp. 645-655.
- SEGALEN (P.), 1964. — Le fer dans le sol. *Init. Doc. Techn.*, ORSTOM n° 4, Paris, 150 p.
- SELL'BEKMAN (I.Y.), RABINOVICH (V.A.), KUROVSKAYA (O.V.), 1960. — Profile curves of the oxidation reduction potential in connexion with the conditions of soil formation. *Soviet. Soil. Sci.*, n° 6, pp. 630-633.
- SIUTA (J.), 1967. — Gleying as an indicator of the water and air regime of the soil. *Soviet Soil. Sci.*, n° 3, p. 356-363.
- SLAVNYI (Y.A.), SHAVRYGIN (P.L.), 1964. — Condition leading to the gleization of soils in the Amur Zeya interfluve. *Soviet. Soil. Sci.*, n° 4, pp. 418-425.
- TAKAI (Y.), KAMURA (T.), ADACHI (J.), 1958. — On dynamic behaviour of iron compound in paddy soil. II. An improved method for determining ferrous iron in the waterlogged soil. *J. Sci. Soil. Manure*, vol. 29, n° 5, pp. 216-220. Résumé en anglais dans *Soil and Plant Food*, 1958, vol. 4, n° 2, p. 104.
- TAKAI (Y.), KOYAMA (T.), KAMURA (T.), 1963. — Microbial metabolism in reduction process of paddy soils (Part 2 et 3). *Soil Sci. and Plant Nutr.*, vol. 9, pp. 176-180 et pp. 207-211.
- TAKIJIMA (Y.), 1965. — Studies on the mechanism of root damage of rice plants in the peat paddy fields. 2. Status of roots in rhizosphere and the occurrence of root damage. *Soil. Sci. and Plant. Nutr.*, vol. 11, 5, pp. 204-211.
- TEN (Kh.M.), 1967. — Microorganisms oxidizing iron and manganese in soils of South Sakhalin. *Mikrobiologiya* 36, pp. 337-344. Résumé anglais dans *Soils and Fertilizers*, 1967, 30, 5, réf. 3528.
- TURNER (F.T.), PATRICK (W.H. Jr), 1968. — Chemical changes in waterlogged soils as a result of oxygen depletion. *Int. Congr. Soil. Sci.*, 9, 1968, Adélaïde, vol. IV, pp. 53-65.
- VAN DOREN (D.M. Jr), ERICKSON (A.E.), 1966. — Factors affecting the platinum microelectrode method for measuring the rate of oxygen diffusion through soil solution. *Soil. Sci.*, vol. 102, pp. 23-28.



- VAN LOON (J.C.), 1965. — Titrimetric determination of the iron. II. Oxide content silicates using Potassium Iodate. *Talanta*, vol. 12, pp. 599-603.
- VIZIER (J.F.), 1969. — Choix et mise au point d'une méthode de dosage du fer ferreux applicable aux sols hydromorphes minéraux. *Cah. ORSTOM, sér. Pédol.*, vol. VII, 3, pp. 435-445.
- VIZIER (J.F.), 1970. — Etude des phénomènes d'hydromorphie et de leur déterminisme dans quelques types de sols du Tchad. Variations du potentiel d'oxydoréduction et des teneurs en fer ferreux dans des horizons hydromorphes caractéristiques soumis en laboratoire à une submersion prolongée. *Cah. ORSTOM, sér. Pédol.*, vol. VIII, 1, pp. 3-17.
- WALKER (J.L.), SHERMAN (G.D.), 1962. — Determination of total ferrous iron in soils. *Soil. Sci.*, vol. 93, pp. 325-328.
- WIKLANDER (L.), 1945. — Precipitation of iron in covered - drain conduits. *Kgl. Landbr. Akad. Tidskr.*, 84, pp. 358-367.
- WILLIS (L.G.), 1932. — Oxidation reduction potentials and the H. ion concentration of a soil. *Jour. agric. Res.*, vol. 45, pp. 571-575.
- YAMANE (I.), SATO (K.), 1968. — On the measurement of redox potentials of submerged soils. *J. Sci. Soil. Manure*, vol. 39, n° 12, pp. 535-572. Résumé anglais dans *Soil Sci. Plant. Nutrit.*, 1969, vol. 15, p. 133.
- YAMANE (I.), SATO (K.), 1970. — Some problems in the measurement of Eh of flooded soils. *Rep. Inst. agric. Res. Tohoku Univ.* 21, pp. 65-77. Résumé anglais dans *Soils Fertil.* 1971, vol. 34, 1, réf. 151.
- YU (T.J.), LIU (C.K.), 1964. — Oxidation reduction processes in paddy soils and their relation to rice growth. *Acta Pedol. sin.*, 12, pp. 380-389. Résumé anglais dans *Soils Fertil.*, 1965, 28-1, réf. 2170.
- ZAYDEL'MAN (F.R.), OGLEZNEV (A.K.), 1963. — Gley formation in the flood plain of the non chernozem zone. *Soviet Soil. Sci.*, n° 1, pp. 30-37.
- ZAYDEL'MAN (F.R.), 1965. — Mineral hydromorphic soils of the forest zone. *Soviet. Soil. Sci.*, n° 12, pp. 1408-1419.
- ZOBELL (C.E.), 1946. — Oxidation reduction potentiel of marine sediments. *Bull. Amer. Ass. Petroleum Geologist*, vol. 30, pp. 477-513.
- ZYRIN (N.G.), GRINDEL (N.M.), 1964. — Seasonal dynamics of the oxidation reduction potentiel and of acid-soluble iron ( $Fe^{2+}$  and  $Fe^{3+}$ ) in sod-podzolic soils. *Soviet. Soil. Sci.*, n° 13, Doklady, pp. 1400-1404.