

Analyse des mécanismes d'adsorption et de désorption du fer ferreux dans les milieux saturés

Jean-François VIZIER

Collaboration technique : Sylvie PIASCO-DOULBEAU
Antenne ORSTOM de Cadarache - BP1 - 13115 St-Paul-lez-Durance - France

RÉSUMÉ

Des cinétiques d'adsorption et de désorption du fer ferreux par le sol ont été effectuées lors d'expériences réalisées en hypoxie. Les résultats obtenus, complétés par des mesures de E_h , de pH, et de l'échangeabilité du fer adsorbé, aboutissent à une interprétation de la nature et de l'allure de l'adsorption. Ils mettent en évidence une certaine réversibilité de l'adsorption du fer ferreux. Différentes valeurs calculées de fer adsorbé permettent de caractériser l'adsorption : quantité instantanément adsorbable, quantité maximale adsorbable ou valeurs intermédiaires dont les variations montrent le développement d'un processus de stabilisation de l'adsorption qui se traduit par une irréversibilité croissant avec le temps de contact sol-solution. La stabilisation de l'adsorption résulterait de migrations de fer ferreux au voisinage ou dans la phase adsorbée, jusqu'à ce qu'un équilibre soit atteint entre fer adsorbé et surface. Les comportements différents des échantillons de sol étudiés, démontrent l'existence d'interactions à l'interface sol-solution, dépendant des teneurs et/ou de la nature des constituants du sol et en particulier des argiles.

MOTS-CLÉS : Adsorption — Désorption — Fer ferreux — Milieux saturés.

ABSTRACT

ANALYSIS OF THE ADSORPTION AND DESORPTION KINETICS OF FERROUS IRON IN WATERLOGGED SOILS

Ferrous iron adsorption-desorption kinetics are made in laboratory under nitrogen atmosphere. Results (see tables II, III and fig. 1), increased by E_h — pH measurements (see table IV) or exchangeability determinations of adsorbed ferrous iron (see table V), allow to interpret the nature and the variations of ferrous iron adsorption. Results show the reversibility of ferrous iron adsorption in these experimental conditions. Different values of adsorbed ferrous iron are defined : instantaneously adsorbed quantity, highest adsorbed quantity or intermediate values (see table VIII and fig. 2) characterizing the stabilization and the increasing irreversibility of the adsorption observed when the contact time soil-solution increases. Different types of adsorption are defined ; they correspond to various possibilities of ferrous iron mobilization in waterlogged soils (see fig.3). Differences between the behaviour of soil samples are due to the quantities and/or the nature of soil components and particularly clays.

KEY WORDS : Adsorption — Desorption — Ferrous iron — Waterlogged soils.

1. INTRODUCTION. VARIATIONS DE LA MOBILITÉ DU FER FERREUX DANS LES MILIEUX SATURÉS

La saturation du sol par l'eau peut induire d'importantes et rapides transformations de l'organisation ou de la nature de ses constituants. La *redistribution du fer* est une des transformations enregistrées ; elle

est due à des migrations de fer ferreux liées à la circulation de l'eau ou à l'existence de gradients chimiques dans les sols saturés. La redistribution du fer est souvent la transformation la plus facile à observer dans les sols subissant un excès d'eau : les formes différentes qu'elle présente peuvent servir de *critères d'évaluation de l'hydromorphie* (VIZIER, 1983).

La redistribution du fer résulte de la plus grande mobilité de cet élément sous forme réduite dans les sols. Cette mobilité n'est cependant pas simplement fonction de la production de fer ferreux. Concernant les migrations liées à la circulation de l'eau et dues à la présence de fer dans la phase liquide, on observe par exemple, que le rapport des quantités de fer réduit présentes dans la solution du sol à celles retenues par la phase solide varie en fonction de la durée de saturation. Ces variations, suivant l'évolution des conditions physico-chimiques (E_h , pH) ou indépendamment de celles-ci, se traduisent au-delà d'une certaine durée de saturation, par une immobilisation progressive partielle du fer ferreux (VIZIER, 1974). Cette immobilisation révèle l'existence de mécanismes modulant les possibilités de redistribution du fer dans les sols saturés ; elle peut s'expliquer par l'intervention de mécanismes de dissolution-précipitation liés à la formation de produits plus ou moins « solubles » (1), ou de mécanismes d'adsorption-désorption résultant d'interactions à l'interface sol-solution entre formes mobiles présentes dans la phase liquide et la phase solide.

L'étude expérimentale qui a été réalisée, tente d'analyser les *mécanismes d'adsorption et de désorption du fer ferreux dans les milieux saturés*.

2. MODALITÉS EXPÉRIMENTALES

Les interactions existant à l'interface sol-solution, dépendent de la nature et de l'organisation des constituants de la phase solide et de la nature des formes mobiles présentes dans la phase liquide. Dans ces expérimentations, on se propose d'analyser l'adsorption et la désorption d'une forme simple de fer ferreux $Fe\ SO_4 \cdot 7\ H_2O$, par des échantillons de sols non traités (passés au tamis de 2 mm), en fonction des teneurs et de la nature de leurs constituants.

2.1. Protocole expérimental

Dix grammes de sol sont agités dans une solution aqueuse de 100 cm³ contenant une quantité connue de fer, apportée sous forme de sulfate ferreux (4 à 24 mg de Fe^{+2}). Le temps de contact sol-solution (agitation) varie de 15 minutes à 24 heures. La séparation des phases solide et liquide est obtenue par filtration sur buchner (porosité 5 - 15.10⁻⁶m) dans une fiole à vide (dépression de 600 à 800 hPa, l'humidité pondérale de la terre est d'environ 30 % à la fin de la filtration), puis ultra-filtration de la solution recueillie dans la fiole

à vide, sur millipores de 10⁻⁸ m. On dose le fer dans la solution ultra-filtrée et, par différence avec l'apport réalisé, on obtient le fer adsorbé sur le sol (2). L'échantillon de sol récupéré sur le buchner est agité pendant une heure dans 100 cm³ d'eau distillée. A l'issue de cette agitation, on effectue une nouvelle séparation des phases solide et liquide et on dose, dans la solution ultra-filtrée, le fer qui s'est désorbé (2).

Toutes ces opérations — adsorption, désorption, séparation des phases solide et liquide — sont effectuées à température constante (25° ± 3° C) et en hypoxie ($O_2 < 5\ %$), dans une boîte à gants sous atmosphère d'azote. Dans ces conditions expérimentales, on a vérifié que le sol ne produit pas de fer ferreux et que le sulfate de fer n'est pas oxydé. Ce n'est donc *que le fer*, mais tout le fer ferreux *apporté qui intervient dans les mécanismes d'adsorption et de désorption mesurés*.

Ces conditions expérimentales sont différentes des conditions naturelles par le rapport sol/solution, par l'agitation, par la forme du fer dont on suit l'adsorption puis la désorption. Par contre, elles se rapprochent de celles des milieux saturés par le déficit en oxygène, les quantités de fer mises en jeu et le temps de contact sol-solution qui peut être comparé à celui qui, *in situ*, dépend de la vitesse de circulation de l'eau saturant la terre.

Les expérimentations ont été réalisées sur des échantillons de sols de la forêt de Citeaux en France (CTX 1-1 et CTX 1-2) et de la bordure d'un bas-fond situé à Ndock au Nord-Cameroun (NDK 7-1). Le tableau I donne quelques caractéristiques de ces échantillons ; ils ont été prélevés dans des sols présentant une redistribution du fer liée à l'excès d'eau (LAMOUROUX *et al.*, 1985 ; BRABANT, 1987).

2.2. Mesures et dosages complémentaires

La cinétique de la désorption a été suivie sur des essais de désorption de durée variable.

Des mesures de E_h et de pH ont été réalisées pendant les essais d'adsorption du fer ferreux.

Le fer ferreux retenu sous une forme échangeable a été extrait de la terre récupérée sur le buchner après la séparation des phases solide et liquide consécutive à l'adsorption. Cette extraction est réalisée en hypoxie, par agitation des 10 g de sol dans 50 cm³ de KCl N, pendant 30 minutes, puis filtration. L'opération est renouvelée 3 fois ; la détermination du fer, par spectrophotométrie avec le 2-2' dipyridyl, est faite sur l'ensemble des 3 filtrats recueillis.

(1) Sont considérés comme « solubles », les composés du fer présents dans la phase liquide (après ultra-filtration dans les expériences).

(2) Fer dosé par spectrophotométrie avec le 2-2' dipyridyl.

TABLEAU I
Quelques caractéristiques des échantillons de sols étudiés
Some characteristics of soils

Origine	Forêt de Cîteaux		Ndock
échantillon	CTX 1-1	CTX 1-2	NDK 7-1
profondeur cm	0-10	45-55	0-20
texture % d'argile	limono sableuse 12	limono argileuse 25	limono sablo argileuse 20
type d'argile	interstratifiés illite-smectite et illite		kaolinite dominante argiles micacées interstratifiés gonflants
Mat. orga. %	1,80	0,35	2,40
C%	10,4	2,1	14,0
N%	0,89	0,34	0,87
C/N	11,7	6,3	13,2
pH _{eau}	4,75	4,75	5,45
pH _{KCl}	3,85	3,65	4,15
C.E.C me/100g	10,3	6,3	14,0
Fe%	10	25	15

3. RÉSULTATS

3.1. Adsorption et désorption du fer ferreux

Les résultats des expériences sont reportés dans le tableau II (1).

En ce qui concerne l'adsorption :

- l'étude de la cinétique de l'adsorption montre que, pour un même apport en fer dans la solution, les quantités adsorbées par le sol croissent d'abord rapidement (adsorption rapide pendant 1 heure pour NDK 7-1 ; 4 heures pour CTX 1-1 et CTX 1-2), puis plus lentement (adsorption lente), quand le temps de contact sol-solution augmente ;

- pour un temps de contact sol-solution donné t_{ads} , la quantité de fer adsorbé y est d'autant plus importante que l'apport en fer et par conséquent la concentration initiale de la solution C sont plus forts ; cependant, lorsque l'apport en fer augmente, les quantités adsorbées ne dépassent pas une valeur maximale notée y_{max} , même après un temps de contact sol-solution prolongé.

$$y = f(C, t_{ads})$$

En ce qui concerne la désorption :

- pour une même quantité de fer ferreux adsorbé y , la quantité désorbée z est d'autant plus faible que

le temps de contact sol-solution lors de l'adsorption t_{ads} a été plus long (voir fig.1, les variations de z en fonction de y pour différents t_{ads}).

$$z = g(y, t_{ads})$$

Dans ces conditions expérimentales, comparables sur certains points à celles existant dans les milieux saturés, l'adsorption du fer ferreux par le sol est partiellement réversible ; elle l'est cependant d'autant moins qu'elle résulte d'un temps de contact sol-solution plus long.

3.2. Résultats des mesures et dosages complémentaires

CINÉTIQUE DE LA DÉSORPTION

Deux séries d'essais ont été effectuées sur l'échantillon CTX 1-1, après une adsorption consécutive à un même apport de fer — 12 mg de Fe^{II} pour 10 g de sol — et des temps de contact t_{ads} de 18 heures ou 1 heure.

La désorption dure 30 minutes, 1, 2 ou 4 heures. Les résultats sont présentés dans le tableau III.

Les résultats de la première série d'essais ($t_{ads} = 18$ heures), indiquent que les quantités de fer désorbées z , après une adsorption de longue durée, sont indépendantes de la durée de la désorption.

Les résultats de la deuxième série d'essais ($t_{ads} = 1$ heure), comparés à ceux de la première, montrent

(1) Moyennes de résultats obtenus sur des essais identiques.

TABLEAU II

Fer désorbé en fonction des quantités adsorbées y à la suite de différents apports et temps de contact sol-solution t_{ads}
 Apport en Fe^{++} en mg/10 g de sol ; t_{ads} en heures et minutes ; y et z en mg de Fe^{++} /10 g de sol ; z/y %
 Desorbed iron z , function of adsorbed quantities y after different additions of iron and soil-solution contact times t_{ads}

Echantillon CTX 1-1					Echantillon CTX 1-2					Echantillon NDK 7-1				
apport	t_{ads}	y	z	$z/y\%$	apport	t_{ads}	y	z	$z/y\%$	apport	t_{ads}	y	z	$z/y\%$
4	0.33	3,20	0,03	0,9	6	0.30	5,09	0,07	1,4	6	0.15	4,32	0,05	1,2
6	0.32	3,90	0,07	1,9	12	0.30	8,92	0,35	3,9	9	0.15	5,69	0,13	2,3
9	0.32	4,88	0,22	4,5	18	0.30	10,58	0,59	5,6	12	0.15	6,29	0,17	2,7
12	0.32	5,63	0,26	4,6	24	0.30	10,89	0,90	8,3	16	0.15	7,28	0,32	4,4
4	1.15	3,48	0,01	0,3	6	1.00	5,22	0,06	1,1	4	0.29	3,57	0,02	0,6
6	1.15	4,45	0,04	0,9	12	1.00	8,56	0,38	4,4	6	0.30	4,73	0,05	1,1
9	1.00	5,25	0,19	3,6	18	1.00	11,65	0,54	4,6	9	0.30	6,33	0,13	2,1
12	1.01	5,95	0,29	4,9	24	1.00	13,70	0,82	6,0	12	0.30	7,48	0,15	2,0
16	1.01	7,05	0,42	6,0	6	4.02	5,69	0,05	0,9	16	0.30	7,91	0,31	3,9
4	4.04	3,79	0,02	0,5	12	4.00	10,30	0,23	2,2	4	1.00	3,52	0,01	0,3
6	4.01	5,24	0,06	1,1	18	4.01	12,94	0,52	4,0	6	1.00	4,69	0,05	1,1
9	4.00	6,38	0,13	2,0	24	4.00	15,36	0,79	5,1	9	1.00	6,08	0,08	1,3
12	4.01	6,90	0,32	4,6	6	18.02	5,99	0,01	0,2	12	1.02	7,26	0,11	1,5
16	4.00	7,41	0,45	6,1	12	18.02	10,54	0,18	1,7	16	1.00	8,09	0,34	4,2
6	18.10	5,90	0,01	0,2	18	18.02	14,10	0,41	2,9	4	4.00	3,64	0,01	0,3
9	18.10	7,32	0,13	1,8	24	18.01	16,39	0,74	4,5	6	4.00	5,05	0,02	0,4
12	18.00	8,48	0,19	2,2						9	4.00	6,68	0,07	1,0
16	18.00	9,00	0,35	3,9						12	4.02	7,53	0,17	2,3
										16	4.00	8,74	0,38	4,3
										6	18.02	5,29	0,04	0,8
										9	18.00	7,15	0,12	1,7
										12	18.00	8,56	0,22	2,6
										16	18.00	9,75	0,36	3,7

$y \rightarrow y_{max} = 16,40$

$y \rightarrow y_{max} = 9,00$

$y \rightarrow y_{max} = 9,80$

TABLEAU III

Cinétique de désorption du fer ferreux
 Apport exprimé en mg de Fe^{++} /100 cm^3 et 10 g de sol
 t_{des} en heures et minutes ; y et z en mg de Fe^{++} /10 g de sol
 Ferrous iron desorption's kinetics

Echantillon CTX 1-1

Apport : 12 mg $t_{ads} = 18$ heures

y	t_{des}	z	$z/y\%$
8,25	0.32	0,17	2,1
8,45	1.00	0,17	2,0
8,40	1.59	0,17	2,0
8,65	4.03	0,19	2,2

Apport : 12 mg $t_{ads} = 1$ heure

y	t_{des}	z	$z/y\%$
6,00	0.32	0,29	4,8
5,75	1.04	0,28	4,9
6,13	2.03	0,23	3,8
6,25	4.00	0,20	3,2

que malgré une adsorption plus faible, les quantités désorbées sont plus fortes et varient avec la durée de désorption ; elles diminuent quand $t_{des} > 1$ h. Sur cette série d'essais, on note donc une certaine réadsorption du fer désorbé quand la durée de désorption augmente. Ce résultat justifie le protocole retenu pour l'étude de l'adsorption et de la désorption du fer ferreux :

t_{ads} variable, $t_{des} = 1$ heure (voir paragr. 2.1)

VARIATIONS DE E_h ET DE pH LORS DE L'ADSORPTION DU FER FERREUX

Des mesures de E_h et de pH sont réalisées :

— avant l'apport de fer, après une agitation de 15 minutes (10 g de sol dans 70 ou 80 cm^3 d'eau, suivant les échantillons) ;

— puis pour des temps de contact t_{ads} variables, après l'apport réalisé par addition d'une solution de $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ en milieu H_2SO_4 $5.10^{-5}M$, contenant 4 mg de Fe^{II} /5 cm^3 et dont le pH est de 4 (20 ou 30 cm^3 de cette solution suivant les échantillons).

Les apports de fer effectués permettent d'approcher les quantités maximales adsorbables, pour $t_{ads} = 18$ heures. Les résultats sont reportés dans le tableau IV.

Concernant le E_h , l'apport de la solution contenant le fer ferreux provoque une baisse de 65 à 115 mV. Les variations sont ensuite faibles et peu significatives (10 à 35 mV).

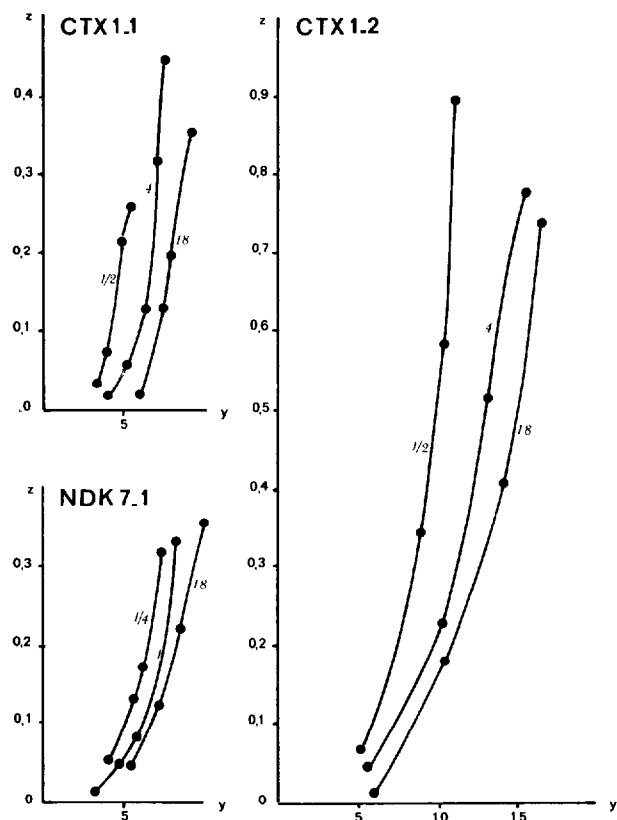


FIG. 1. — Fer désorbé z en fonction des quantités adsorbées y à la suite de différents temps de contacts sol-solution. y et z en mg de Fe²⁺/10 g de sol ; t_{ads} en heures.
Desorbed iron z, function of adsorbed quantities y after different soil-solution contact times t_{ads}

Concernant le pH, on calcule que l'apport de la solution à pH 4, provoque une baisse de 0,6 à 0,9 unité pH ; ce ne sont ensuite que des diminutions des valeurs de 0,4 à 0,65 unités pH qui résultent de l'adsorption du fer ferreux par le sol.

FER FERREUX ADSORBÉ ÉCHANGEABLE

L'échangeabilité du fer adsorbé est mesurée après une adsorption de courte ou de longue durée (t_{ads} = 1 h. ou 18 h.), sur les 3 échantillons de sols étudiés. Comme pour l'étude des variations de E_h et de pH, les apports de fer réalisés permettent d'approcher les quantités maximales adsorbables pour t_{ads} = 18 h. Le réactif KCl N ne dissout pas ou très peu le fer insolubilisé (ESPIAU et PÉDRO, 1983) ; le fer ainsi extrait est donc du fer

TABLEAU IV
Variations de E_h (mV) et de pH en fonction de t_{ads}
Variations of E_h (mV) and pH, function of t_{ads}

échantillons	CTX 1-1		CTX 1-2		NDK 7-1	
	E _h	pH	E _h	pH	E _h	pH
apport de fer mgFe ²⁺ /10 g sol	16		24		16	
t _{ads} h. min.	E _h	pH	E _h	pH	E _h	pH
avant apport	510	5,18	535	5,00	510	5,70
0. 01	-	4,30	-	4,00	-	4,59
0. 30	-	4,21	-	3,94	-	4,55
1. 00	445	4,19	470	3,92	395	4,53
2. 00	440	4,16	465	3,88	390	4,49
4. 00	445	4,11	465	3,91	400	4,43
6. 00	450	4,11	465	3,89	405	4,39
18. 00	455	4,01	460	3,82	425	4,23

échangeable. Mais la très forte affinité de Fe²⁺ pour les argiles, comparée à celles de Ca²⁺, Mg²⁺, K⁺ ou Na⁺ (YU, 1983), ne permet pas d'affirmer que tout le fer ferreux échangeable est extrait par KCl N (1). Les résultats sont reportés dans le tableau V.

Dans ces conditions expérimentales, on note que la proportion de fer ferreux adsorbé échangeable est variable suivant les sols ; pour un même sol, elle est plus faible après une adsorption de longue durée.

4. INTERPRÉTATIONS

4.1. Interprétation sur la nature de l'adsorption

A la température à laquelle sont effectuées les expériences et aux concentrations utilisées, le fer apporté sous forme de sulfate FeSO₄, 7H₂O est dissous mais pas entièrement dissocié (la constante de complexe Fe²⁺/SO₄⁻ est de 2,3 — CHARLOT, 1969). Le degré de dissociation varie de 0,88 pour les faibles concentrations à 0,64 pour les plus fortes (apports de 4 à 24 mg de Fe^{II}/100 cm³). On a donc en solution :

- des ions hydratés Fe(H₂O)₆²⁺ et SO₄(H₂O)⁻
- et des molécules FeSO₄, 7H₂O.

La quantité de fer ferreux maximale adsorbable (y_{max}) peut être comparée à la capacité d'échange en cations et aux teneurs en argile et en matière organique (y_{max} et C.E.C. étant exprimées en me/10 g de sol, voir tableau VI). Les quantités maximales de fer ferreux adsorbable représentent 25 à 31 % de la C.E.C. des

(1) Un essai effectué avec CaCl₂ comme réactif d'extraction a donné des quantités de fer échangeable sensiblement plus faibles qu'avec KCl.

TABLEAU V

Variations des quantités de fer ferreux adsorbé échangeable (extrait KCl) en fonction du temps de contact sol-solution
 Fe^{II} en mg/10 g de sol ; t_{ads} en heures

Variations of quantities of exchangeable-adsorbed ferrous iron, function of the contact-time soil-solution

Echantillons	CTX 1-1		CTX 1-2		NDK 7-1	
Apport de fer	16		24		16	
t_{ads}	1	18	1	18	1	18
Fe_{ads}	6,35	8,05	12,65	15,78	7,60	9,14
Fe_{ech}	3,00	2,48	6,20	5,13	7,00	6,07
$\text{Fe}_{\text{ech}} / \text{Fe}_{\text{ads}} \%$	47	31	49	33	92	66

échantillons de sol prélevés dans des horizons humifères (1,8 à 2,4 % de matière organique) et 94 % de la C.E.C. de l'échantillon peu humifère (0,35 % de matière organique). Il n'y a pas de relation simple entre la capacité d'échange en cations et le fer retenu par adsorption. Les quantités maximales adsorbables sont d'autant plus élevées que le sol est plus argileux ; il semble que la capacité d'échange due aux argiles intervienne plus que celle due à la matière organique.

TABLEAU VI

Comparaison des quantités maximales de fer ferreux adsorbable de la C.E.C. et des teneurs en argile et matière organique
Comparison between the highest adsorbed ferrous iron quantities C.E.C., clay and organic matter contents.

échantillons	CTX 1-1	CTX 1-2	NDK 7-1
y_{max} me/10 g	0,32	0,59	0,35
C.E.C me/10 g	1,03	0,63	1,40
$y_{\text{max}}/\text{CEC} \%$	31	94	25
argile %	12	25	20
mat. orga. %	1,80	0,35	2,40

La baisse du pH de la solution accompagnant l'adsorption du fer ferreux, correspond à une libération de protons qui ne représentent que l'équivalent de 1,1 à 2,5 % des quantités d'ions ferreux adsorbés après 18 heures de contact (valeurs proches des quantités maximales adsorbables). On observe par ailleurs, une bonne corrélation entre la production de H^+ et l'augmenta-

tion des quantités de fer ferreux adsorbées non extraites par KCl N ($\text{Fe ads} - \text{Fe éch} = \text{Fe ads} \ll \text{non éch.} \gg$; voir tableau VII).

Ces résultats permettent de faire quelques hypothèses sur la nature de l'adsorption du fer ferreux.

Le fer ferreux est retenu par la phase solide par des *forces d'attraction intermoléculaire* (molécules de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) et des *liaisons électrostatiques* (ions ferreux hydratés).

Le pH variant entre 3,8 et 4,6 lors de l'adsorption, il est *improbable* que l'on ait immobilisation du fer ferreux par *précipitation* de $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ou *forte rétention de polycations ferreux* formés à partir d'ions hydroxylés, la proportion d'ions ferreux hydratés hydrolysés étant inférieure à 0,1 % à $\text{pH} < 6$ (GERSTL et BANIN, 1980).

La baisse du pH de la solution, lors de l'adsorption du fer ferreux, peut être attribuée à une déprotonation de la surface. Elle peut être aussi due à une *hydrolyse d'ions adsorbés après oxydation de ceux-ci* (oxydation catalysée par les argiles). Les ions hydroxylés produits formeraient alors des *polycations fortement retenus* par les argiles. Mais les variations du pH mesurées pendant l'adsorption du fer, indique que la libération de H^+ est faible par rapport au fer adsorbé et très progressive. L'éventuelle hydrolyse et la formation de polycations n'interviendraient que lentement et n'auraient donc de conséquences sur la rétention du fer par le sol *qu'après un certain temps de contact sol-solution* (pendant la période d'adsorption lente). Ces réactions sur la surface, pourraient cependant expliquer, en partie, la baisse de l'échangeabilité de Fe^{++} par K^+ , quand t_{ads} augmente (relation entre la libération de H^+ et l'augmentation des quantités de fer ferreux adsorbé « non échangeable »).

TABLEAU VII

Acidification de la solution (H^+ produit), adsorption du fer ferreux et fer ferreux adsorbé non échangeable en fonction du temps de contact sol-solution

Fe^{++} et H^+ exprimés en mé pour 10 g de sol ou 100 cm^3 de solution

H^+ production, ferrous iron adsorption and non-exchangeable adsorbed ferrous iron function of the contact-time soil-solution

Echantillons	CTX 1-1		CTX 1-2		NDK 7-1	
Apport en fer mg de Fe^{++} /10 g de sol	16		24		16	
t_{ads}	1 h	18 h	1 h	18 h	1 h	18 h
H^+ produit	$4,0 \cdot 10^{-3}$	$7,3 \cdot 10^{-3}$	$8,5 \cdot 10^{-3}$	$11,6 \cdot 10^{-3}$	$0,7 \cdot 10^{-3}$	$3,7 \cdot 10^{-3}$
Fe ads	0,23	0,29	0,45	0,56	0,27	0,33
Fe ads non ech	0,12	0,20	0,23	0,38	0,02	0,11
H/Fe ads %	1,7	2,5	1,9	2,1	0,3	1,1

4.2. Interprétation de l'allure de l'adsorption

4.2.1. DÉFINITIONS ET CALCULS DE QUELQUES VALEURS CARACTÉRISTIQUES DES QUANTITÉS DE FER FERREUX ADSORBABLE

L'adsorption du fer ferreux par un sol saturé d'eau est marquée :

- par la rapidité de l'adsorption dans les premiers instants de contact sol-solution ;
- par une réversibilité de l'adsorption décroissant avec le temps de contact sol-solution ;
- par une quantité maximale adsorbable.

L'allure de cette adsorption peut être caractérisée par des valeurs particulières de quantités calculées ou mesurées de fer ferreux adsorbé.

La proportion de fer ferreux désorbé par rapport au fer adsorbé (z/y %) varie de 0,2 à 8,3 % (voir tableau II). Si on émet l'hypothèse de considérer comme « quasiment irréversible » toute adsorption dont la désorption concomitante est inférieure à 2 %, on peut calculer les valeurs suivantes :

Quantité instantanément adsorbable

Pour un échantillon donné, on détermine l'apport maximum en fer pour lequel z/y est inférieur à 2 % quel que soit t_{ads} . La désorption étant négligeable, on peut admettre que la vitesse d'adsorption est proportionnelle au nombre de sites disponibles.

$$dy/dt_{ads} = k(y_{max} - y) \text{ ou } y = y_{max} (1 - e^{-kt_{ads}})$$

Il existe une bonne corrélation entre les valeurs de t_{ads} et de $\ln(1-y/y_{max})$. Pour chaque échantillon, les points correspondant à ces valeurs — t_{ads} en abscisse et $\ln(1 - y/y_{max})$ en ordonnée — s'alignent suivant deux droites se rapportant aux périodes d'adsorption rapide et lente. L'intersection de la première droite avec l'axe des ordonnées ($t_{ads} = 0$), permet d'obtenir une quan-

tité théorique instantanément (et irréversiblement) adsorbable, notée y_{inst} .

Quantité irréversiblement adsorbée, fonction de t_{ads}

Pour des apports en fer suffisamment importants pour que z/y ne soit pas toujours inférieur à 2 %, une irréversibilité croissante de l'adsorption est observée quand le temps de contact sol-solution augmente. Cette évolution peut être interprétée comme une stabilisation de l'adsorption résultant de la mise en équilibre des molécules et ions adsorbés avec la surface. Les molécules et ions en solution rencontrant la surface peuvent être retenus, mais ne sont pas pour autant en équilibre avec cette surface. Suivant l'énergie conservée, les variations de potentiel existant dans le plan de cette surface, l'énergie susceptible d'être reçue, ces molécules ou ions vont se désorber puis se réadsorber ou migrer dans la phase adsorbée, jusqu'à ce qu'un équilibre soit atteint (VAN DAMME et FRIPIAT, 1982).

Pour un échantillon de sol, on calcule pour un t_{ads} donné et par extrapolation, la quantité de fer ferreux adsorbé pour laquelle $z/y = 2$ %. C'est, pour un temps de contact sol-solution donné, la quantité de fer irréversiblement adsorbée tenant compte de la stabilisation de l'adsorption. Cette valeur est notée y_{irrev} et, par différence avec y_{inst} , on obtient une autre valeur caractéristique y_{stab} , qui correspond à la quantité de fer dont l'adsorption est devenue irréversible par suite de la mise en équilibre des molécules ou ions adsorbés avec la surface dans l'intervalle de temps $0 - t_{ads}$:

$$y_{stab} = y_{irrev} - y_{inst}$$

Quantité adsorbable de façon réversible

Pour un temps de contact t_{ads} donné, suivant l'apport de fer réalisé, on peut obtenir une quantité de

fer adsorbé y supérieure à y_{irrev} . Au-delà de la valeur y_{irrev} , une certaine quantité de fer, notée y_{rev} , peut donc être adsorbée de façon réversible.

$$y_{rev} = y - y_{irrev}$$

Quantité maximale adsorbable

Enfin, lorsque l'apport en fer augmente, les quantités adsorbées ne dépassent pas une valeur maximale notée y_{max} .

4.2.2. COMPARAISON DES VALEURS CARACTÉRISTIQUES DES QUANTITÉS DE FER FERREUX ADSORBABLE

Les valeurs caractéristiques des quantités de fer adsorbé, pour les trois échantillons de sol étudiés, sont reportées dans le tableau VIII. Les variations de y_{stab} en fonction de t_{ads} sont représentées sur la figure 2.

TABLEAU VIII

Valeurs caractéristiques des quantités de fer ferreux adsorbables y exprimé en mg de $Fe^{++}/10$ g de sol ; t_{ads} en heures et minutes

Characteristic quantities of adsorbed ferrous iron

Echantillon CTX 1-1 $y_{inst} = 4,0$ $y_{max} = 9,0$

t_{ads}	0.15	0.30	1.00	4.00	18.00
y_{irrev}	-	3,9	4,8	6,4	8,0
y_{stab}	-	(-0,1)	0,8	2,4	4,0

Echantillon CTX 1-2 $y_{inst} = 5,2$ $y_{max} = 16,4$

t_{ads}	0.15	0.30	1.00	4.00	18.00
y_{irrev}	-	6,0	6,7	9,6	11,4
y_{stab}	-	0,8	1,5	4,4	6,2

Echantillon NDK 7-1 $y_{inst} = 4,4$ $y_{max} = 9,8$

t_{ads}	0.15	0.30	1.00	4.00	18.00
y_{irrev}	5,4	6,9	7,4	7,3	7,6
y_{stab}	1,0	2,5	3,0	2,9	3,2

Les valeurs de y_{inst} comme celles de y_{max} sont d'autant plus fortes que l'échantillon de sol est plus argileux.

Le développement du processus de stabilisation de l'adsorption est mis en évidence par les variations des valeurs de y_{stab} en fonction de t_{ads} (voir figure 2). Ces variations, différentes pour les trois échantillons de sol étudiés, semblent devoir être rapprochées non pas des teneurs mais de la nature des minéraux argileux.

Pour l'échantillon NDK 7-1, à kaolinite dominante, les valeurs de y_{stab} augmentent fortement pendant

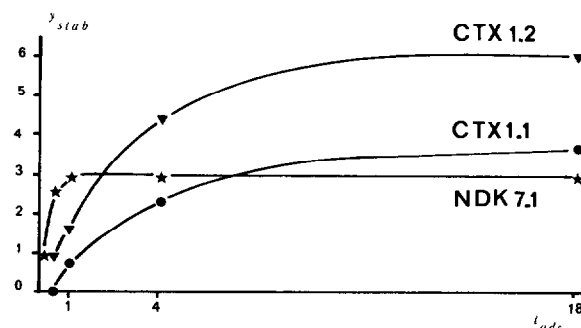


FIG. 2. — Variations de y_{stab} en fonction de t_{ads} . y_{stab} en mg de $Fe^{++}/10$ g de sol ; t_{ads} en heures
Variations of y_{stab} function of t_{ads}

l'intervalle de temps 0 - 1 h. (période d'adsorption rapide), puis restent constantes. Le processus de stabilisation de l'adsorption est rapide. Il s'en suit que la quantité de fer ferreux irréversiblement adsorbée — donc immobilisée par adsorption tant que les conditions physico-chimiques ne changent pas — apparaît comme étant une caractéristique intrinsèque du sol, liée aux teneurs et à la nature de ses constituants, mais indépendante des propriétés hydrodynamiques du milieu (sauf pour des vitesses de circulation de l'eau saturant la terre exceptionnellement élevées, correspondant à des temps de contact sol-solution très courts).

Pour les échantillons CTX 1-1 et CTX 1-2, dont les argiles sont des interstratifiés illite-smectite et de l'illite, les valeurs de y_{stab} augmentent assez rapidement pendant l'intervalle de temps 0 - 4 heures (période d'adsorption rapide pour ces échantillons), puis plus progressivement. Le processus de stabilisation de l'adsorption est plus lent. La quantité de fer ferreux irréversiblement adsorbée — donc immobilisée par adsorption tant que les conditions physico-chimiques ne changent pas — n'apparaît pas comme étant une simple caractéristique du sol liée aux teneurs et à la nature de ses constituants, car elle est modulée par une composante importante du fonctionnement du milieu : la vitesse de circulation de l'eau saturant la terre, déterminant le temps de contact sol-solution.

4.3. Synthèse et limite des interprétations faites sur la nature et l'allure de l'adsorption du fer ferreux dans les milieux saturés

Pendant la période d'adsorption rapide, le fer ferreux est retenu sur la surface par des forces d'attraction intermoléculaire ou des liaisons électrostatiques. La mise en équilibre du fer adsorbé avec la surface peut résulter :

— soit d'une désorption suivie d'une réadsorption ;

cette désorption concerne essentiellement des molécules, moins fortement retenues que les ions ; celles-ci repassant dans une solution où la concentration en fer a diminué, vont se dissocier et les ions formés peuvent être réadsorbés et retenus par le sol par des liaisons électrostatiques. Cette désorption suivie d'une réadsorption, observée par exemple dans l'étude de la cinétique de désorption, indiquerait qu'une *adsorption physique précéderait une adsorption chimique* ;

— soit d'une migration de molécules ou d'ions dans la phase adsorbée.

Le processus de stabilisation de l'adsorption correspond donc plus ou moins exactement, du point de vue cinétique, à l'adsorption rapide et, du point de vue énergétique, à la mise en équilibre des ions et molécules adsorbés avec la surface.

Quant à l'immobilisation du fer résultant d'une *modification des formes adsorbées* (par oxydation, hydrolyse...), elle n'interviendrait que lentement et *n'agirait de façon sensible* sur la rétention du fer par la surface, *que pendant la période d'adsorption lente*.

La plus ou moins grande *rapidité de la stabilisation* de l'adsorption, correspondant vraisemblablement en partie au passage d'une adsorption physique à une adsorption chimique, indiquerait l'existence d'une plus ou moins grande *accessibilité de sites sur la surface*, permettant l'établissement de liaisons électrostatiques avec les ions présents dans la phase liquide. Il faut souligner que sur les échantillons de sol étudiés, celui qui présente la meilleure accessibilité à ces sites a du fer immobilisé par adsorption plus facilement échangeable (NDK 7-1), que ceux pour lesquels l'accessibilité paraît moins aisée (stabilisation plus lente, plus faible échangeabilité du fer adsorbé pour les échantillons CTX 1-1 et CTX 1-2).

L'interprétation faite peut être rapprochée d'observations et d'hypothèses récemment présentées sur ce sujet (DAVIS et HAYES, 1986 ; SPOSITO, 1986). Elle est en accord ou tout au moins ne s'oppose pas aux idées selon lesquelles la mise en équilibre de l'adsorption reflète l'existence de sites hétérogènes sur les surfaces et l'adsorption lente correspond à des précipitations ou des diffusions de la phase adsorbée dans l'adsorbant. Elle n'envisage pas par contre, l'intervention de multiples mécanismes de « sorption » (adsorption, précipitation, absorption) lors de la phase « d'adsorption » rapide (SPOSITO, 1986). De tels mécanismes interviennent peut-être dans des milieux aussi complexes que les sols saturés, présentant des formes de fer réduit très différentes et plus variées que celle utilisée lors des expérimentations. Dans de tels cas, des techniques d'analyse se plaçant à l'échelle moléculaire (spectroscopie des surfaces) sont susceptibles d'apporter des informations permettant de distinguer l'importance relative de ces différents mécanismes. Dans les conditions expérimentales

adoptées, il est évident que l'utilisation d'une forme simple de fer ferreux limite la portée de l'interprétation faite sur la *nature* de l'adsorption. Par contre, en opérant en hypoxie, il s'est avéré que ce n'est que le fer mais tout le fer apporté qui intervient dans les mécanismes étudiés et que les lentes transformations des formes adsorbées modifient vraisemblablement peu l'allure de l'adsorption (contrairement à ce que l'on observe dans les milieux aérés où l'adsorption est généralement masquée par des phénomènes de précipitation — COTTENIE et KIEKENS, 1972). Les différentes quantités caractéristiques de fer adsorbé n'ont qu'une valeur relative ne serait-ce qu'en raison de l'hypothèse faite pour le calcul de certaines d'entre elles et qui a consisté à considérer comme irréversible toute adsorption dont la désorption concomitante est inférieure à 2 % ; mais elles mettent en évidence des comportements différents des sols à l'interface sol-solution.

4.4. Possibilités de migration du fer ferreux en relation avec les mécanismes d'adsorption et de désorption

Il ressort de l'analyse précédente, que le processus de stabilisation de l'adsorption se traduit par des possibilités de migration de fer ferreux au voisinage ou dans la phase adsorbée. Ces possibilités de migration, donc de redistribution du fer, sont différentes suivant les échantillons de sol étudiés : elles sont proportionnelles aux valeurs de y_{stab} , de courte durée pour l'échantillon NDK 7-1, mais plus prolongées dans le cas de CTX 1-1 et CTX 1-2.

Pour des valeurs de y supérieures à y_{irrev} , on a du fer adsorbé de façon réversible. Le fer ferreux désorbé qui repasse en solution peut, s'il n'est pas réadsorbé, migrer en liaison avec les mouvements de l'eau saturant la terre.

Enfin, lorsque les quantités de fer ferreux en solution permettent d'atteindre la valeur y_{max} , l'adsorption maximale étant obtenue, du fer reste dans la phase liquide où il est susceptible de migrer en liaison avec la circulation de l'eau saturant la terre.

Ces différentes possibilités de *migration du fer*, en relation avec les mécanismes *d'adsorption* et de *désorption*, sont schématiquement représentées sur la figure 3.

5. CONCLUSIONS

Les expériences réalisées ont abouti à des résultats permettant une analyse de la *nature* et de l'allure de l'adsorption et de la désorption du fer ferreux dans les milieux saturés d'eau.

Les résultats obtenus ont montré que l'adsorption peut se caractériser par une *quantité de fer instantanément adsorbable* et une *quantité maximale adsorbable*,

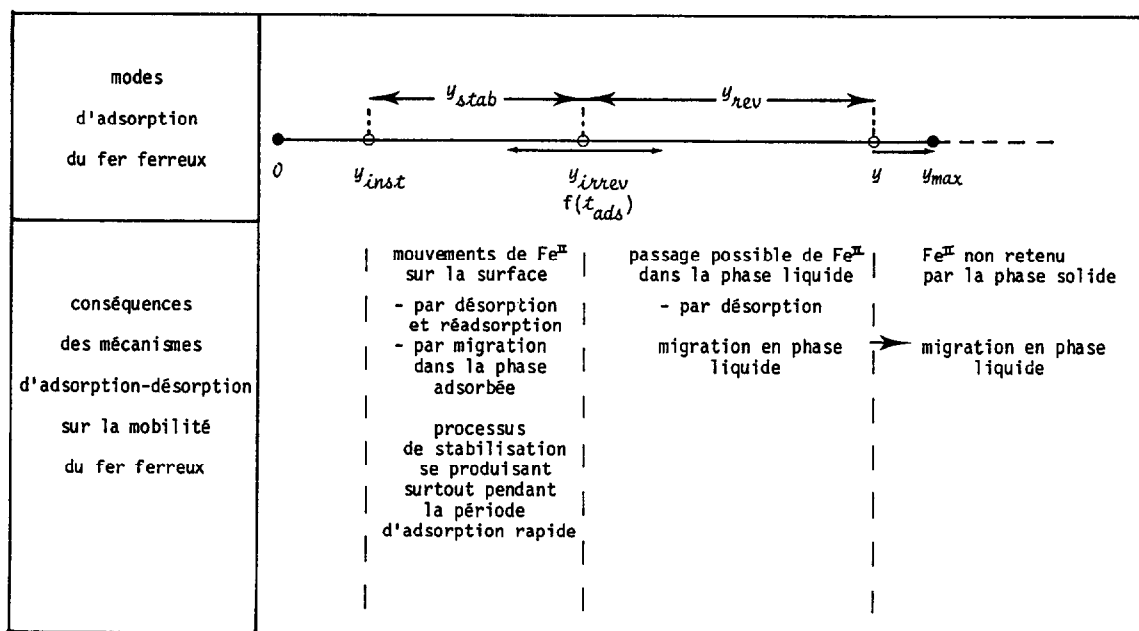


FIG. 3. — Mobilité du fer ferreux dans les milieux saturés en fonction des mécanismes d'adsorption-désorption
Ferrous iron mobility in waterlogged soils, function of adsorption-desorption mechanisms

dont les valeurs sont fonction de la *teneur en argile*.

L'adsorption du fer ferreux est *partiellement réversible* ; elle l'est cependant d'autant moins que le temps de contact sol-solution est plus long. Cette *irréversibilité croissante* de l'adsorption est attribuée au développement d'un processus de *stabilisation* qui reflète la mise en équilibre du fer adsorbé avec la surface. La stabilisation de l'adsorption est plus moins rapide suivant la *nature des argiles* du sol.

La vitesse de stabilisation de l'adsorption correspondrait à une plus ou moins grande accessibilité de « sites d'adsorption stables » sur la surface et il semble exister une relation entre la facilité d'accessibilité à ces sites et l'échangeabilité du fer adsorbé.

Cette analyse met en évidence l'existence d'*interactions à l'interface sol-solution*, dépendant des *teneurs* et de la *nature* des constituants du sol et plus particulièrement des argiles. Elle contribue aussi à préciser le *rôle des mécanismes* d'adsorption et de désorption sur la *redistribution du fer* dans les milieux saturés. L'ad-

sorption du fer ferreux, les éventuelles transformations des formes adsorbées sur la surface, peuvent expliquer en partie la *limitation des migrations* du fer liées à la circulation de l'eau dans les sols saturés et l'immobilisation progressive partielle observée au-delà d'une certaine durée de saturation. La mise en équilibre des formes adsorbées avec la surface, lors de la stabilisation de l'adsorption, se traduit aussi par des *possibilités de migration* du fer au voisinage ou dans la phase adsorbée, vers des sites stables, vraisemblablement en fonction de gradients existant sur la surface. Ces possibilités de migration sont différentes suivant les sols et dans certains cas ne sont pas liées aux propriétés hydrodynamiques des milieux.

REMERCIEMENTS

L'auteur remercie M. ROBERT du Département de Science du Sol à l'INRA Versailles, pour les critiques constructives qu'il a faites lors de la mise au point de ce texte.

Manuscrit accepté par le Comité de Rédaction le 4 décembre 1987

BIBLIOGRAPHIE

- BRABANT (P.), 1988. — Les sols des forêts claires du Cameroun (à paraître).
- CHARLOT (G.), 1969. — Les réactions chimiques en solution. Masson & Cie, Paris, 468 p.
- COTTENIE (A.), KIEKENS (I.L.), 1972. — Exchange of Zn, Mn, Cu and Fe in relation to saturation of soil complex. *In* Potassium in soil. Intern. Potash Institute, Proc. of 9th Coll. : 113-123.
- DAVIS (J.A.), HAYES (K.F.), 1986. — Geochemical processes at mineral surfaces : an overview. ACS Symposium, 323, Washington D.C. : 2-18.
- ESPIAU (P.), PEDRO (G.), 1983. — Etude du phénomène de ferrolyse par voie expérimentale. Production d'acidité d'échange et mise en évidence du rôle catalytique des minéraux argileux. *Sci. du Sol*, 3/4 : 173-184.
- GERSTL (Z.), BANIN (A.), 1980. — Fe²⁺ - Fe³⁺ transformations in clay and resin ion-exchange. *Clays and Clay minerals*, 28 (5) : 335-345.
- LAMOUREUX (M.), BELLIER (G.), HUMBEL (F.X.), VEILLON (L.), 1985. — Une carapace ferromangannique en Forêt de Cîteaux. Organisation à différents niveaux et évolution actuelle. ORSTOM, Paris, 23 p. *multigr.*
- SPOSITO (G.), 1986. — Distinguishing adsorption from surface precipitation ACS Symposium, serie 323, Washington D.C. : 217-228.
- VAN DAMME (H.), FRIPIAT (J.J.), 1982. — L'adsorption. *In* Les surfaces des solides minéraux de V. GABIS, M. LAGACHE, Soc. Française de Minér. et Cristal. : 109-179.
- VIZIER (J.F.), 1974. — Contribution à l'étude des phénomènes d'hydromorphie. Recherche de relations morphogénétiques existant dans un type de séquence de sols peu humifères au Tchad. *Cah. ORSTOM, sér. Pédol.*, XII, (2) : 171-206 et (3) : 211-266.
- VIZIER (J.F.), 1983. — Etude des phénomènes d'hydromorphie dans les sols des régions tropicales à saisons contrastées. Dynamique du fer et différenciation des profils. Thèse Sci. Dijon, *Trav. Doc. ORSTOM*, n° 165, 294 p.
- YU (T.R.), 1983. — Physicochemical equilibria of redox systems in paddy soils. *Soil Sci.*, 135, (1) : 26-30.