

Cinétique de séparation par électrodialyse des formes de fer ferreux présentes dans un sol saturé d'eau

Jean-François VIZIER

Laboratoire d'étude du comportement des sols cultivés
Centre Orstom - B.P. 5045 - 34032 Montpellier cedex

RÉSUMÉ

Le développement des processus d'oxydoréduction dans les milieux saturés d'eau s'accompagne de la solubilisation d'une partie du fer réduit, très variable suivant les sols, qu'il est important de connaître pour une bonne utilisation de ces milieux. Concernant le fer, la dynamique d'échange entre le sol et sa solution peut être étudiée par différentes approches, dont celle qui consiste à séparer les formes de fer ferreux présentes dans un sol saturé d'eau par électrodialyse. Cette méthode a été appliquée à deux sols différents, après des durées de saturation correspondant à la phase de mobilisation maximale du fer ferreux et à une phase plus tardive d'immobilisation progressive de cet élément, déjà bien mises en évidence dans des études précédentes. Les résultats obtenus permettent une évaluation quantitative des forces avec lesquelles le fer ferreux est immobilisé ou retenu par la phase solide du sol, qui complète l'appréciation portée sur la susceptibilité d'un sol à retenir ou libérer plus ou moins facilement le fer ferreux, traduisant ainsi, par exemple, une certaine disponibilité de cet élément pour les plantes.

MOTS CLÉS : Sols hydromorphes – Oxydoréduction – Fer – Electrodialyse – Disponibilité.

ABSTRACT

KINETICS OF SEPARATION BY ELECTRODIALYSIS OF FERROUS IRON FORMS IN WATERLOGGED SOILS

The development of oxidation-reduction processes in waterlogged soils leads to the presence of ferrous iron. This element can be found in the soil solution in variable amounts according to the soils. These amounts are themselves dependent upon the periods of saturation. It is important to estimate these variations for a better soil use. Different approaches were used to study the exchange dynamics between the soil and the soil solution (Fig. 1). One of these approaches consisted in the separation of ferrous iron forms by electro dialysis (Fig. 2). Two soils were studied (Fig. 3 and 4). It was concluded that this method provided to a quantitative estimate of the "Ferrous iron - Soil" binding forces (Fig. 5) as well as a better estimate of iron availability for plants.

KEY WORDS : Hydromorphic soils – Oxidation-reduction – Iron – Electro dialysis – Availability.

INTRODUCTION

Dans les sols saturés d'eau, des processus d'oxydo-réduction sont à l'origine de la présence de fer ferreux dans la solution du sol. De fortes concentrations de fer ferreux en solution peuvent être toxiques pour certaines plantes pourtant adaptées à ces milieux. La solubilisation du fer réduit permet

une mobilisation et une redistribution particulière de cet élément dans les sols. Migrant au niveau d'un système de drainage, le fer réduit peut être réoxydé et provoquer un colmatage des drains. La dynamique du fer est donc susceptible d'avoir des répercussions importantes sur l'utilisation des milieux saturés d'eau.

Une forte réduction du fer n'est pas toujours synonyme d'une grande solubilisation de cet élément dans les sols. Une part seulement du fer réduit est en solution. La composition de la solution du sol est fonction des échanges existant entre ses phases solide et liquide. Une meilleure connaissance de ces échanges passe nécessairement par des dosages de fer ferreux en solution, mais aussi par une appréciation de la susceptibilité du sol à libérer, dans sa phase liquide, les formes de fer ferreux retenues par sa phase solide. C'est ce qui a été réalisé grâce à l'étude de la cinétique de séparation de ces formes de fer par un champ électrique, dans un dispositif fonctionnant suivant le principe de l'électrodialyse.

MATÉRIEL ET MÉTHODE

Choix de la méthode d'étude

L'étude de la dynamique d'échange entre les phases solide et liquide d'un sol peut être envisagée par différentes approches qu'il est possible de

situer sur une représentation schématique des formes de fer existant dans un sol saturé d'eau (fig. 1). Suivant leur nature, les formes du fer interviennent différemment dans la dynamique saisonnière d'un sol périodiquement saturé d'eau : fer ferrique peu ou facilement réductible selon le degré de cristallinité des composés (MERCCKLE, 1955 ; MUNCH *et al.*, 1978), fer ferreux retenu par la phase solide du sol ou immobilisé par précipitation ou adsorption sur les surfaces de cette phase solide et, enfin, fer ferreux en solution.

Une première approche consiste à utiliser des techniques chimiques d'extraction. Les réactifs sont choisis en fonction de la sélectivité de leur action sur certaines formes de fer :

- extraction du fer ferrique mal cristallisé ou amorphe facilement réductible et du fer ferreux du sol, par le tampon acide oxalique-oxalate d'ammonium (pH 3) qui agit par son pouvoir complexant et son acidité (TAMM, 1922) ;

- extraction du fer ferreux du sol par une solution de chlorure d'aluminium à 0,2 ou 0,5 %, à pH 3,6 ou 4 (MOTOMURA et YAMANAKA, 1963 ; VIZIER, 1969) ;

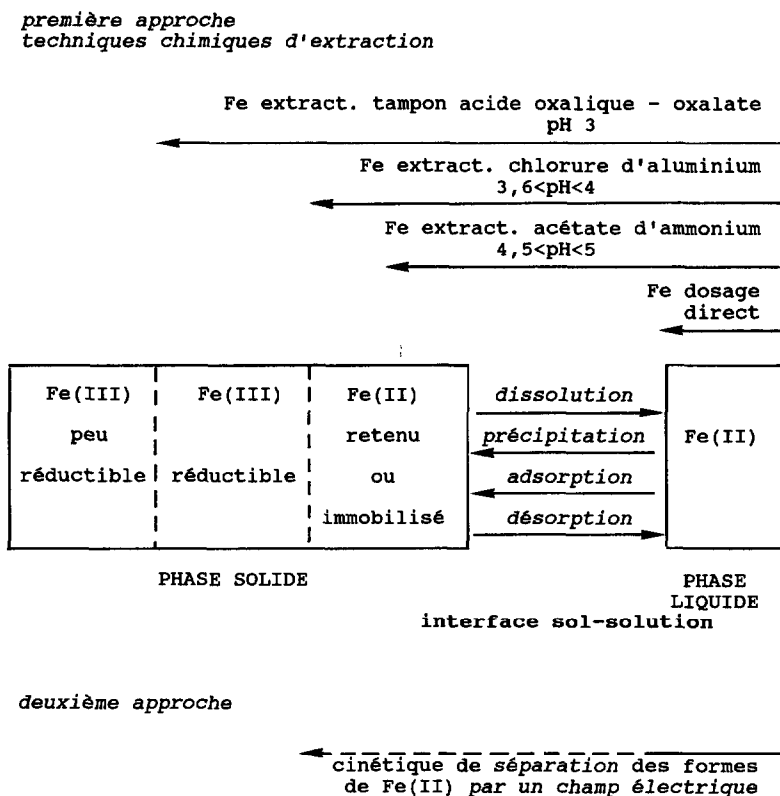


FIG. 1. - Différentes approches pour l'étude de la dynamique d'échange à l'interface sol-solution.
Different approaches used to study the exchange dynamics between the soil and the soil solution.

– extraction du fer ferreux « facilement extractible » par l'acétate d'ammonium à pH 4,5 à 5 (MANDAL, 1960 ; BLOOMFIELD, 1963 ; NGUYEN KHA et DUCHAUFOUR, 1969) ;

– dosage du « fer ferreux soluble » présent dans la solution du sol ou extrait avec de l'eau distillée bouillie (MOTOMURA et YOKOI, 1969).

Les variations de certaines de ces formes en fonction de la durée de saturation du sol par l'eau, et plus particulièrement les formes « solubles » ou extraites par le chlorure d'aluminium et l'acétate d'ammonium, permettent de tirer des enseignements sur la dynamique d'échange existant entre les phases solide et liquide du sol.

Une deuxième approche consiste à effectuer des séparations à partir de suspensions de sol placées dans un champ électrique. Son principal intérêt est d'aborder plus globalement l'ensemble des interactions existant à l'interface sol-solution, contrairement à la première approche utilisant des réactifs qui, par leur pouvoir complexant ou leur acidité, ont une action spécifique sur certaines formes des constituants des sols. L'électro-ultra-filtration est une méthode envisageable (NEMETH, 1979), mais elle a l'inconvénient de ne pas pouvoir être utilisée pour la séparation des formes de fer qui précipitent au pH très élevé existant au voisinage de la cathode. Une nouvelle méthode, utilisant un dispositif fonctionnant suivant le principe de l'électrodialyse, a été retenue pour réaliser la séparation des formes de fer présentes dans un sol saturé d'eau (DOULBEAU, 1991). Des prélèvements effectués pendant la séparation permettent d'en suivre la cinétique.

Le dispositif utilisé, comprenant cinq compartiments de 135 cm³, est schématiquement représenté

sur la figure 2. Ce dispositif permet de limiter les variations de pH dans le compartiment (C3) contenant l'échantillon sur lequel s'effectue la séparation. Ce maintien du pH est obtenu grâce :

– à l'emploi de membranes séparant les cinq compartiments, membranes anioniques (M1/2A et M3/4A) ou cationiques (M2/3C et M4/5C) respectivement chargées en NO₃⁻ ou SO₄²⁻ et K⁺ ou NH₄⁺, après immersion de M1/2A et M4/5C dans une solution de SO₄(NH₄)₂ et de M2/3C et M3/4A dans une solution de KNO₃ ;

– à la présence de solution tampon d'acide acétique-acétate d'ammonium à pH 4,6 dans les compartiments 2 et 4 ;

– à l'ajustement du pH,

= à 2,7 par addition de H₂SO₄ dans la solution de Na₂SO₄ du compartiment C1 dans lequel plonge la cathode,

= à 11 par addition de NaOH dans la solution de Na₂SO₄ du compartiment C5 dans lequel plonge l'anode ;

– et à une diminution des concentrations de OH⁻ et H⁺ au contact des électrodes, par le renouvellement, par une pompe péristaltique, et la dilution dans de grands volumes (2 litres) des solutions contenues dans les compartiments 1 et 5.

Les échantillons sur lesquels s'effectue la séparation des formes de fer proviennent de colonnes contenant 100 g de sol saturé d'eau. Au bas de ces colonnes, des percolats d'environ 70 cm³ sont recueillis tous les 7 jours. Le fer ferreux y est dosé. Le maintien de la saturation du sol est assuré par le rétablissement, après chaque percolation, du niveau de l'eau à 5 cm au-dessus de la surface du sol dans la colonne. Après un temps de saturation donné, une colonne est utilisée pour la préparation

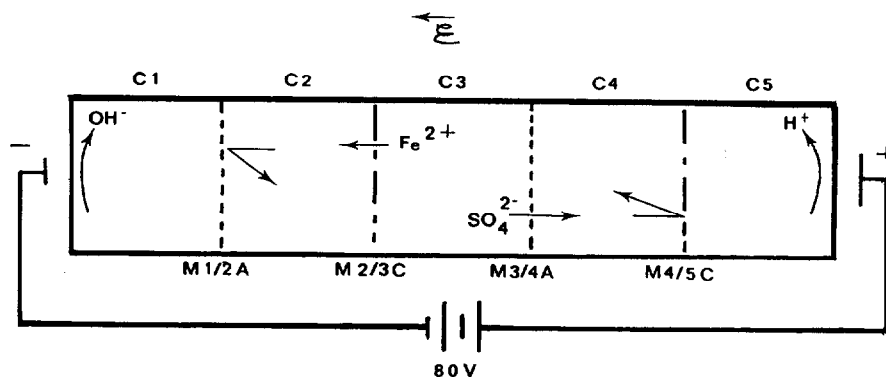


FIG. 2. – Schéma du dispositif de séparation par électrodialyse (d'après S. DOULBEAU, 1991).
Schematic view of the device used for the separation by electrodialysis.

de la suspension de sol sur laquelle est effectuée la séparation des formes de fer par électrodialyse. Ces suspensions sont préparées avec une dizaine de grammes de sol prélevés dans la colonne (la masse de sol prélevé est déterminée à la fin de la séparation) et la solution recueillie par percolation au bas de cette colonne (125 cm³). Des dosages de fer ferreux sont effectués directement sur une aliquote de la solution recueillie, et sur plusieurs petits prélèvements de sol de la colonne (2 à 5 grammes), après extraction du fer par une solution de chlorure d'aluminium à 0,2 %. Ces dosages permettent de connaître les quantités de fer contenues dans le sol et la solution de la suspension introduite dans le compartiment C3.

Dans chaque compartiment, l'homogénéité de la solution ou de la suspension est assurée par agitation. La différence de potentiel établie entre les électrodes est de 80 volts. L'intensité de courant, variable au cours de la séparation, est régulièrement mesurée, ce qui permet de calculer à tout moment la quantité d'électricité (exprimée en coulombs C) ayant traversé le dispositif. Des prélèvements de 2 ou 3 cm³ sont régulièrement effectués dans les compartiments C3, C2 (formes chargées positivement) et C4 (formes chargées

négativement). Les prélèvements faits dans la suspension de sol du compartiment C3 sont filtrés sur millipores de 0,2 µ. Comme indiqué précédemment, le fer ferreux est dosé dans les solutions prélevées et le sol recueilli sur le filtre (environ 0,2 g).

S'agissant de séparer des formes de fer ferreux susceptibles d'être rapidement réoxydées, l'ensemble des opérations (recueil des solutions, prélèvements de sol, préparation de la suspension, séparation par électrodialyse, préparation des dosages jusqu'à la complexation du fer ferreux par le dipyridyl) s'effectue dans une boîte à gants sous atmosphère d'azote.

Les sols étudiés

L'étude de la dynamique d'échange du fer ferreux entre les phases solide et liquide de sols saturés d'eau a été réalisée par électrodialyse sur des échantillons provenant de la Forêt de Cîteaux en France (CTX 1-1) 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 sols, qui présentent une redistribution du fer liée à l'excès d'eau (BELLIER *et al.*, 1987 ; BRABANT, 1988).

TABLEAU I
Quelques caractéristiques des échantillons de sols étudiés
Characteristics of the soil samples studied

Échantillon prof. (cm)	CTX 1-1 0-10	NDK 7-1 0-20
Texture	limono-sableuse	limono-sablo-argileuse
% d'argile	12	20
Type d'argile	interstratifiés illite-smectite et illite	kaolinite dominante argiles micacées, interstratifiés
Mat. orga. %	1,80	1,95
C %	10,40	11,40
N %	0,89	0,87
C/N	11,70	13,20
pH eau	4,75	5,45
pH KCl	3,85	4,15
CEC mé/100 g	10,30	14
Fe %	10	15

TABLEAU II
Variations du degré de mobilité du fer ferreux en fonction de la durée de saturation des sols étudiés
Degree of Fe(II) mobility against the time of saturation of the soils studied

Durée de saturation (jours)	CTX 1-1			NDK 7-1		
	Fe(II) solution a (mg)	Fe(II) sol b (mg)	Degré mobil. a/b %	Fe(II) solution a (mg)	Fe(II) sol b (mg)	Degré mobil. a/b %
7	3,13			1,15		
14	6,25	62	10	4,07		
21	5,17			6,26	173	3,6
28	4,67	95	4,9	4,24		
35	3,94			3,48	188	1,9
42	3,28			2,25		

RÉSULTATS

Pour les deux sols étudiés, les dosages effectués sur les percolats au bas des colonnes montrent que les quantités de fer ferreux augmentent avec la durée de saturation, puis diminuent, ce qui traduit bien le phénomène d'immobilisation progressive du fer ferreux très généralement observé dans les sols saturés d'eau (VIZIER, 1983).

Les séparations sont effectuées pour des temps de saturation différents. Pour chaque sol, la première séparation correspond au maximum de mobilité du fer (14 jours pour CTX 1-1 et 21 jours pour NDK 7-1). La seconde est faite 14 jours plus tard, quand le phénomène d'immobilisation progressive du fer s'est déjà bien développé (28 jours pour CTX 1-1 et 35 jours pour NDK 7-1), ainsi qu'en témoignent les valeurs du degré de mobilité de cet élément dans les sols étudiés (tabl. II).

Les résultats de ces séparations par électrodialyse sont rassemblés dans les tableaux III (CTX 1-1) et IV (NDK 7-1), et représentés sur les figures 3 et 4. Il est à noter que les prélèvements de 2 ou 3 cm³ effectués au cours de la séparation dans les compartiments 2 et 3 éliminent une partie du fer initialement présent dans la suspension de sol. Ces pertes en fer peuvent être calculées pour chaque compartiment. Dans le compartiment 3, sur l'ensemble de la séparation, les 9 ou 10 prélèvements réalisés éliminent jusqu'à 15 % du fer ferreux présent dans le sol et la solution de la suspension ; ces quantités de fer prélevé sont soustraites à la séparation. Pour le compartiment 2, les quantités de fer éliminées par les prélèvements

successifs sont prises en compte, car le fer prélevé a effectivement été séparé de la suspension de sol présente dans le compartiment 3.

La répartition du fer ferreux entre phases solide et liquide est modifiée par la mise en suspension du sol dans la solution. Cette modification est nettement mise en évidence par la comparaison de la composition de la suspension de sol établie, d'une part, à partir des quantités de fer ferreux présentes dans le sol et la solution introduits dans le compartiment 3 et celle obtenue, d'autre part, par les dosages effectués sur les phases solide et liquide séparées après prélèvement d'une fraction de la suspension avant la mise sous tension du dispositif (voir les valeurs correspondant à C = 0 dans les tableaux III et IV). Une partie du fer ferreux de la solution est adsorbée par le sol lors de sa mise en suspension. Cette adsorption est limitée à environ 20 % du fer ferreux en solution pour l'échantillon CTX 1-1, mais elle est beaucoup plus importante pour l'échantillon NDK 7-1 (40 à 75 %).

D'une manière générale, la présence de fer ferreux n'est décelable, dans le compartiment 2, qu'après une période nécessaire au chargement en fer de la membrane M2/3C, lorsque environ 35 coulombs ont traversé le dispositif. Les quantités de fer ne cessent ensuite de croître, et sont supérieures à celles initialement en solution. La séparation concerne donc le fer ferreux en solution, mais aussi celui qui est retenu ou immobilisé sur la phase solide (conformément à ce qui est indiqué sur la figure 1), sans que cela se traduise par des variations brutales des quantités d'électricité nécessaires

TABLEAU III

Échantillon CTX 1-1 – Quantités de fer ferreux présentes dans la suspension de sol analysée et dans la solution du compartiment récepteur des formes chargées positivement, en fonction de la quantité d'électricité

CTX 1-1 – Amounts of Fe (II) in the soil suspension analysed and in the solution of the compartment receiving the positively-charged forms, as a function of the quantity of electricity

Échantillon CTX 1-1
durée de saturation : 14 j
colonne de 100 g de sol
Fe(II) solution 6,25 mg
Fe(II) sol 62 mg
degré de mobilité Fe(II) : 10 %

Échantillon CTX 1-1
durée de saturation : 28 j
colonne de 100 g de sol
Fe(II) solution 4,67 mg
Fe(II) sol 95 mg
degré de mobilité Fe(II) : 4,9 %

Qté d'électricité (C)	comp. 3 Fe(II) mg composition de la suspension		comp. 2 Fe(II) mg
	sol 8,08	solut. 4,79	solut.
0	8,87	3,83	-
8	8,16	3,60	-
22	6,52	3,19	-
40	6,46	2,93	0,11
61	6,34	2,46	0,67
78	5,76	1,99	1,51
118	4,39	1,37	3,78
138	4,32	1,03	4,85
167	3,70	0,74	6,20
198	2,70	0,53	7,35

Qté d'électricité (C)	comp. 3 Fe(II) mg composition de la suspension		comp. 2 Fe(II) mg
	sol 14,66	solut. 4,07	solut.
0	15,90	3,34	-
9	15,60	3,24	-
33	13,24	2,74	0,04
45	13,70	2,72	0,10
65	12,02	2,31	0,47
83	10,82	2,07	0,99
119	8,28	1,59	4,59
159	5,71	1,17	7,56
181	4,81	0,93	9,05
210	4,36	0,76	11,20

TABLEAU IV

Échantillon NDK 7-1 – Quantités de fer ferreux présentes dans la suspension de sol analysée et dans la solution du compartiment récepteur des formes chargées positivement, en fonction de la quantité d'électricité

NDK 7-1 – Amounts of Fe(II) in the soil suspension analysed and in the solution of the compartment receiving the positively-charged forms, as a function of the quantity of electricity

Échantillon NDK 7-1
durée de saturation : 21 j
colonne de 100 g de sol
Fe(II) solution 6,26 mg
Fe(II) sol 173 mg
degré de mobilité Fe(II) : 3,6 %

Échantillon NDK 7-1
durée de saturation : 35 j
colonne de 100 g de sol
Fe(II) solution 3,48 mg
Fe(II) sol 188 mg
degré de mobilité Fe(II) : 1,9 %

Qté d'électricité (C)	comp. 3 Fe(II) mg composition de la suspension		comp. 2 Fe(II) mg
	sol 17,04	solut. 4,80	solut.
0	19,40	1,09	-
15	-	1,19	-
24	16,29	1,39	-
44	-	1,30	0,48
60	-	1,34	1,24
83	14,91	1,25	2,71
103	-	1,03	4,34
140	11,85	0,74	6,90
176	9,61	0,46	8,92

Qté d'électricité (C)	comp. 3 Fe(II) mg composition de la suspension		comp. 2 Fe(II) mg
	sol 27,64	solut. 3,08	solut.
0	29,00	1,83	-
14	-	1,65	-
27	-	1,70	0,07
40	27,41	1,64	0,25
58	-	1,68	1,18
76	24,82	1,92	2,48
110	-	2,09	5,80
149	17,36	2,07	9,51
176	-	1,81	12,19
206	-	1,40	15,30

à la séparation du fer. Il est possible cependant d'observer une légère inflexion des courbes exprimant les variations des quantités de fer séparées en fonction de la quantité d'électricité, pour des valeurs correspondant approximativement au fer initialement en solution (fig. 3 et 4).

Pour l'échantillon CTX 1-1, les quantités de fer présentes dans le compartiment 3 diminuent dès le

début de la séparation dans les phases solide et liquide de la suspension. Pour l'échantillon NDK 7-1, les variations des teneurs en fer ferreux de la phase solide n'ont pas été suivies aussi régulièrement, mais les valeurs obtenues diminuent également dès le début de la séparation, tandis que les teneurs en fer de la phase liquide restent longtemps faibles et constantes avant de diminuer (fig. 3 et 4).

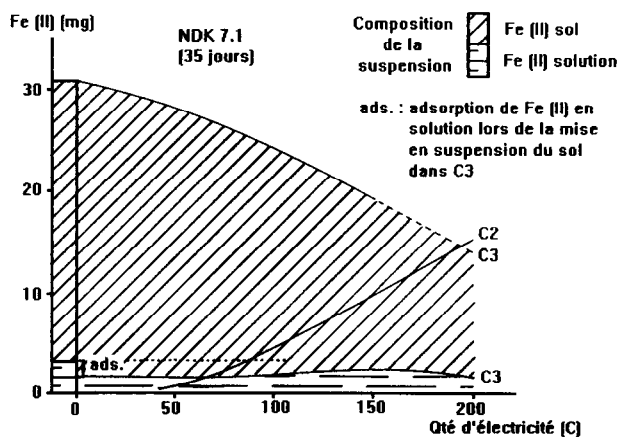
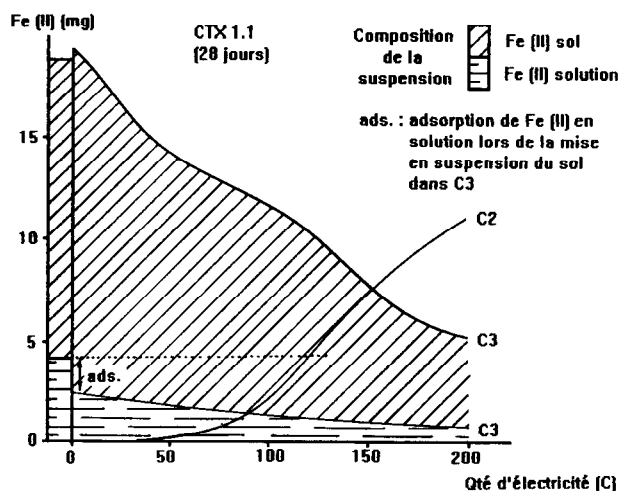
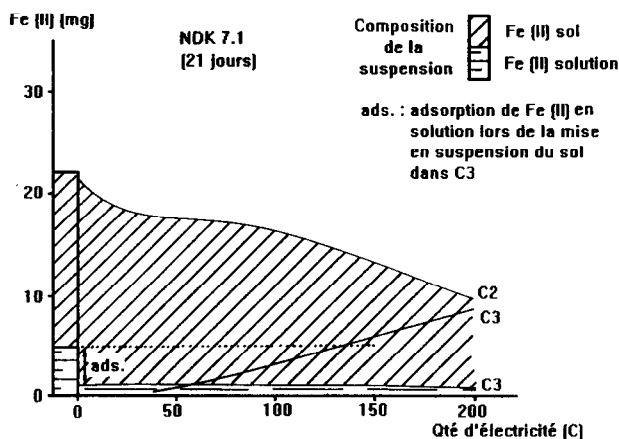
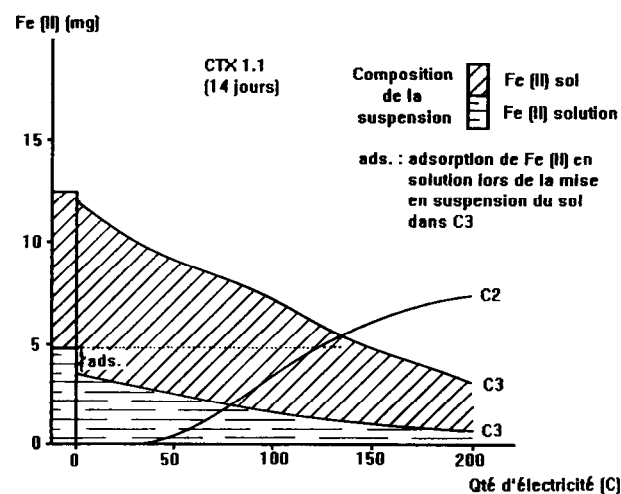


FIG. 3. – Échantillon CTX 1-1 – Variations des quantités de fer présentes dans la suspension de sol ou séparées, en fonction de la quantité d'électricité.

CTX 1-1 – Amounts of Fe(II) in the soil suspension analysed and in the solution of the compartment receiving positively-charged forms, as a function of the quantity of electricity.

FIG. 4. – Échantillon NDK 7-1 – Variations des quantités de fer présentes dans la suspension de sol ou séparées, en fonction de la quantité d'électricité.

NDK 7-1 – Amounts of Fe(II) in the soil suspension analysed and in the solution of the compartment receiving positively-charged forms, as a function of the quantity of electricity.

Les résultats obtenus permettent de calculer le nombre de coulombs nécessaire pour séparer une certaine quantité de fer ferreux. Ces valeurs sont d'autant plus élevées que le fer est plus fortement retenu par le sol. Ces calculs ont été faits pour chaque milligramme de fer successivement obtenu lors des séparations effectuées sur les deux échan-

tillons de sol et pour le fer d'une solution de sulfate ferreux, prise comme référence. Les valeurs calculées (il s'agit en fait de la moyenne des deux valeurs obtenues successivement lors de la séparation) sont regroupées dans le tableau V et leurs variations représentées sur la figure 5.

TABLEAU V

Quantité de coulombs nécessaire pour obtenir 1 mg de Fe(II) au cours de la séparation (calcul effectué sur des fractions de 2 mg)
Calculated quantity of electricity in order to obtain one mg of Fe(II) during the separation by electro dialysis

Échantillons	Fractions de Fe(II) séparées							
	0-2	2-4	4-6	6-8	8-10	10-12	12-14	
CTX 1-1	14 j. de saturation	26	17,5	20,5	26	-	-	-
	28 j. de saturation	29	10	13	14	14,5		
NDK 7-1	21 j. de saturation	18,5	13,5	14	16	-	-	-
	35 j. de saturation	17	11	10	10,5	10,5	10	10
FeSO ₄ , 7 H ₂ O	5,5	5,5	5	4,5	4,5	4,5	5	

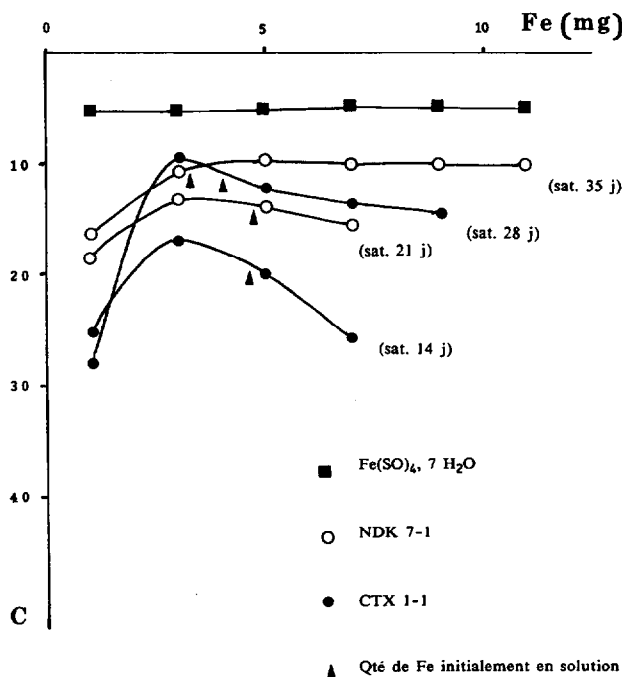


FIG. 5. — Quantité d'électricité nécessaire à la séparation des formes de fer ferreux dans les échantillons étudiés et une solution de sulfate ferreux.

Calculated quantity of electricity in order to obtain one mg of Fe(II) during the separation by electro dialysis, for the soils studied and a Fe SO₄ solution.

Pour la solution de sulfate ferreux qui sert de référence (30 mg de Fe), au-delà de 35 coulombs, la quantité d'électricité nécessaire pour séparer un milligramme de fer varie faiblement de 4 à 6 C. Pour les suspensions de sol, les quantités d'électricité diminuent puis augmentent. Il est à noter que le minimum correspond à une quantité de fer proche de celle qui est initialement en solution (fig. 5). Les fortes valeurs obtenues en début de séparation s'expliquent par le fait que le fer n'est pas le seul élément à transporter le courant. Le calcium est même l'élément prépondérant en début de séparation comme en témoignent les valeurs du rapport Fe/Ca (les concentrations des éléments étant exprimées en équivalents de charge, voir tabl. VI). La valeur du rapport Fe/Ca est ensuite d'autant plus élevée que le sol est plus acide et moins bien pourvu en calcium (Fe/Ca > 4, pour l'échantillon CTX 1-1).

Pour chaque sol, la comparaison des courbes obtenues pour les séparations correspondant aux deux périodes de mobilisation maximale puis d'immobilisation progressive du fer ferreux indique que le fer est d'autant moins fortement retenu par le sol que celui-ci présente de plus fortes teneurs en fer ferreux, toutes phases confondues ; donc pour les durées de saturation les plus longues,

TABLEAU VI

Variations du rapport Fe/Ca (en équivalence de charge) pendant la séparation par électrodialyse (en fonction du nombre de coulombs)
 Variations of the Fe/Ca ratio during the separation by electro dialysis, as a function of the quantity of electricity

Échantillon CTX 1-1				Échantillon NDK 7-1			
14 j. de saturation		28 j. de saturation		21 j. de saturation		35 j. de saturation	
C	Fe/Ca	C	Fe/Ca	C	Fe/Ca	C	Fe/Ca
61	0,46	65	1,31	44	0,33	40	0,23
78	0,83	83	1,40	60	0,80	58	0,65
118	2,08	119	3,35	83	1,04	76	1,16
138	2,08	159	3,70	103	1,22	110	1,33
167	2,33	189	4,09	140	1,42	149	1,52
198	2,63	210	4,40	176	1,53	176	1,62

lorsque le phénomène d'immobilisation du fer ferreux s'est développé. L'immobilisation du fer semble facilement réversible dans ces conditions opératoires.

La comparaison des deux sols montre une plus forte rétention du fer ferreux dans le sol de Citeaux.

DISCUSSION, ENSEIGNEMENTS TIRÉS DE CES RÉSULTATS

Cette méthode de séparation procède par épuisement d'une suspension de sol en éléments susceptibles d'être déplacés par un champ électrique. Pour le fer ferreux, les suivis de la distribution de cet élément entre les phases solide et liquide dans la suspension de sol, d'une part, des variations des quantités mesurées dans le compartiment 2, d'autre part, peuvent être indicateurs de la dynamique d'échange entre sol et solution.

Dans le compartiment 3 on observe, dès le début de la séparation, un échange continu entre le sol et la solution. Pour l'échantillon CTX 1-1, l'extraction du fer du compartiment 3 par le champ électrique est plus rapide que la recharge en fer de la solution par le sol ; d'où la baisse simultanée des teneurs en fer dans les deux phases solide et liquide de la suspension de sol. Pour l'échantillon NDK 7-1, pour lequel il a été noté une forte adsorption du fer en solution lors de la mise en suspension du sol, l'extraction du fer du compartiment 3 par le champ électrique est compensée par la recharge en fer de la solution par le sol ; d'où une baisse des teneurs en fer du sol, mais un maintien de celles de la solution pendant une grande partie de la séparation.

Ces observations sont déjà indicatrices de la susceptibilité d'un sol à adsorber ou libérer plus ou moins facilement du fer ferreux.

Si le fer ferreux immobilisé n'est pas entraîné par les mouvements d'eau gravitaires et ne peut donc pas migrer dans le sol sur de grandes distances (VIZIER, 1983), le calcul des quantités d'électricité utilisées pour l'électrodialyse indique que le fer ferreux immobilisé est faiblement retenu par le sol, ce qui peut être synonyme d'une certaine disponibilité pour les plantes, variable suivant les sols. Le fer disponible ne serait donc pas uniquement en solution, mais également en partie retenu ou immobilisé par la phase solide du sol. Ce résultat peut être rapproché de ceux obtenus dans les sols d'un bas-fond à Madagascar (VIZIER *et al.*, 1990), où disponibilité en fer pour les plantes et risques de toxicité avaient été évalués à partir des quantités de fer ferreux dosées dans le sol, toutes phases confondues.

La comparaison des deux sols indique que la rétention du fer est plus forte pour le sol de Citeaux. Les mécanismes d'adsorption et de désorption du fer ferreux ont été analysés sur ces deux sols dans une étude précédente (VIZIER, 1987). La stabilisation de l'adsorption, qui correspond à la mise en équilibre des ions ou molécules adsorbés avec les surfaces de la phase solide du sol, est rapide pour l'échantillon NDK 7-1, lente pour l'échantillon CTX 1-1. L'échangeabilité du fer ferreux immobilisé (déterminée après addition de KCl) est d'autant plus forte que la stabilisation est plus rapide ; elle a été rapprochée de la plus ou moins bonne accessibilité des sites permettant d'établir, sur les surfaces de la phase solide du sol,

des liaisons stables avec les formes électriquement chargées présentes dans la solution du sol. La rapidité de cette adsorption s'est encore manifestée pour l'échantillon NDK 7-1 par une forte immobilisation du fer, avant la séparation par électrodialyse proprement dite, lors de la mise en suspension du sol dans la solution (dans le compartiment 3). Il est possible de compléter les résultats obtenus précédemment en précisant que la rapidité de la stabilisation de l'adsorption qui s'accompagne d'une meilleure échangeabilité des formes immobilisées sur des sites plus facilement accessibles correspond à des liaisons mettant en jeu des forces plus faibles (NDK 7-1) que lorsque la stabilisation plus lente de l'adsorption est liée à la présence de sites d'échange moins facilement accessibles sur les surfaces de la phase solide du sol (CTX 1-1).

CONCLUSIONS

Cette étude apporte un complément à l'analyse des échanges concernant le fer, entre phases solide et liquide des sols saturés d'eau.

Le fer ferreux est en partie en solution, mais pour sa plus grande part, il est lié au sol. Au fer réduit retenu par la phase solide s'ajoute le fer ferreux qui, en solution, s'immobilise par adsorption ou précipitation sur les surfaces de cette phase solide. L'immobilisation progressive du fer est nettement observée au-delà d'une certaine durée de saturation des sols par l'eau. Après avoir pu associer la rapidité de la stabilisation de l'adsorption du fer sur les surfaces de la phase solide du sol à

l'accessibilité des sites d'échange, il est possible, grâce à l'électrodialyse, de compléter cette connaissance de la dynamique d'échange entre phases du sol par une évaluation quantitative des forces de rétention des formes immobilisées ou retenues sur la phase solide.

Concernant les répercussions de la dynamique du fer sur l'utilisation de tels milieux saturés d'eau, cette étude confirme l'intérêt que présente le dosage du fer ferreux dans le sol, toutes phases confondues, pour une première appréciation des risques de déséquilibres nutritionnels, voire de toxicité, pour les plantes. La séparation des formes de fer ferreux par électrodialyse apporte un complément d'information sur la susceptibilité d'un sol à libérer les formes liées à la phase solide et doit permettre de mieux apprécier la disponibilité de cet élément pour les plantes. Mais par ailleurs, la connaissance de la mobilité du fer réduit dans les sols, se traduisant par des migrations en liaison avec les flux hydriques, reste indispensable pour évaluer les risques dus à la redistribution et à l'éventuelle accumulation de cet élément, au voisinage des racines des plantes lors de certaines périodes de leur cycle (riz au moment du repiquage), ou encore au voisinage de drains, par exemple.

La séparation des formes de fer ferreux présentes dans un sol par électrodialyse complète donc le diagnostic qui peut être réalisé en vue de mieux utiliser des milieux saturés d'eau (VIZIER, 1990).

Manuscrit accepté par le Comité de rédaction le 17 mars 1994.

BIBLIOGRAPHIE

- BEAR (F.E.) Ed., 1955. – *Chemistry of the soil*. New York Reinhold Publ. Corporation.
- BELLIER (G.), HUMBEL (F.X.), LAMOUREUX (M.), 1987. – Évolution actuelle d'une carapace ferrugineuse en forêt de Citeaux (Val-de-Saône). *Cah. Orstom, sér. Pédol.*, vol. XXIII, 1 : 27-42.
- BLOOMFIELD (C.), 1963. – Mobilisation phenomena in soils. Rep. Rothamsted exp. St. for 1963 : 226-239.
- BRABANT (P.), 1988. – *Le sol des forêts claires du Cameroun. Exemple d'étude d'un site représentatif en vue de la cartographie des sols et de l'évaluation des terres*. Tome I. Paris, Orstom, 530 p.
- DOULBEAU (S.), 1991. – Séparation par électrodialyse des éléments retenus par un sol. Application à la séparation des formes de fer ferreux présentes dans un sol saturé d'eau. *Cah. Orstom, sér. Pédol.*, vol. XXVI, 3 : 213-225.
- MANDAL (L.N.), 1960. – Transformation of iron and manganese in waterlogged rice soils. *Soil Sci.*, 91 : 121-126.
- MERCKLE (F.G.), 1955. – Oxidation-reduction processes in soils. In : BEAR (F.E.) ed., 1955 : 200-218.
- MOTOMURA (S.), YAMANAKA (K.), 1963. – Studies of the gley formation in soils. *Soil Sci. and Plant Nutr.*, 9, 1 : 41.
- MOTOMURA (S.), YOKOI (H.), 1969. – Fractionation method of ferrous iron in paddy soil. *Soil Sci. and Plant Nutr.*, 15 : 28-37.
- MUNCH (J.C.), HILLEBRAND (T.), OTTOW (J.C.G.), 1978. – Transformations in the Feo/Fed ratio of pedogenetic iron oxides affected by iron reducing bacteria. *Canada J. Soil Sci.*, 58 : 475-486.
- NEMETH (K.), 1979. – The availability of nutrients in the soil as determined by electro-ultrafiltration (EUF). *Advances in agronomy*, vol. 31 : 155-188.
- NGUYEN KHA, DUCHAUFOUR (P.), 1969. – Note sur l'état du fer dans les sols hydromorphes. *Sci du Sol*, 1 : 97-110.
- TAMM (O.) - 1922. – Um best ämning ow de oorganiska komponenterna i markens gelcomplex. *Medd. Statens Skogsförsökansst*, 19 : 385-404.
- 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 : 435-445.
- VIZIER (J.F.), 1983. – *Étude des phénomènes d'hydromorphie dans les sols des régions tropicales à saisons contrastées. Dynamique du fer et différenciation des profils*. Paris Travaux et Documents Orstom, n° 165, 294 p.
- VIZIER (J.F.), 1987. – Analyse des mécanismes d'adsorption et de désorption du fer ferreux dans les milieux saturés. *Cah. Orstom, sér. Pédol.*, vol. XXIII, 3 : 157-167.
- VIZIER (J.F.), de GIUDICI (P.), RAUNET (M.), 1990. – Étude physico-chimique des sols de rizières d'un bas-fond sur les Hautes Terres de Madagascar. Conséquences pour la riziculture. *Agron. trop.*, vol. 45, 3 : 171-177.
- VIZIER (J.F.), 1990. – Étude du fonctionnement des milieux saturés d'eau. Une démarche physico-chimique. *Cah. Orstom, sér. Pédol.*, vol. XXV, 4 : 431-442.