

# Le fer : un marqueur du climat dans l'histoire et la dynamique des sols

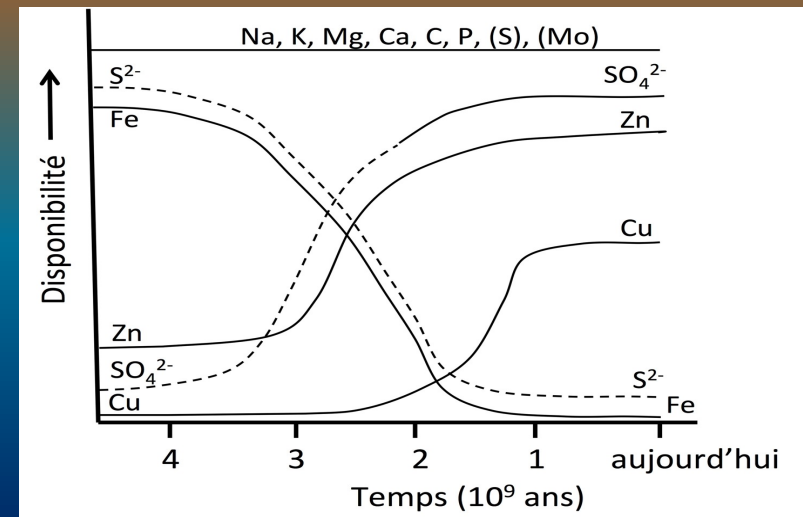
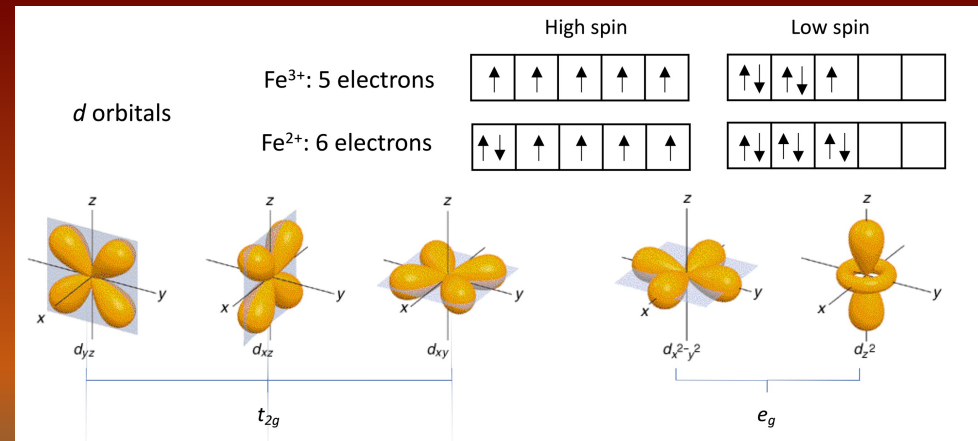
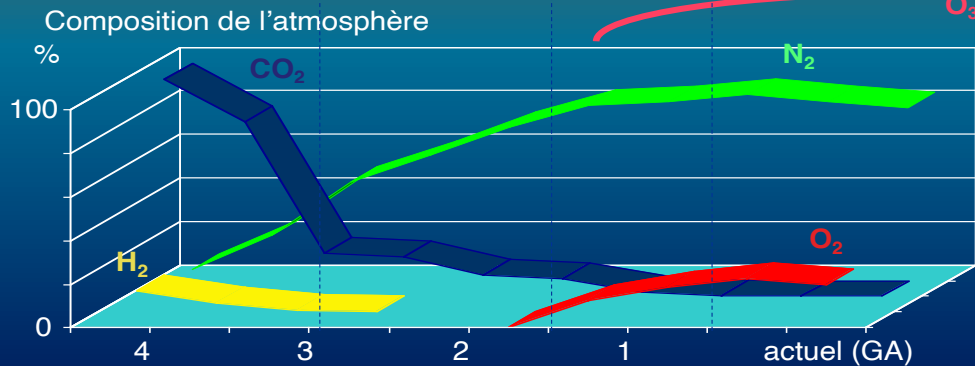
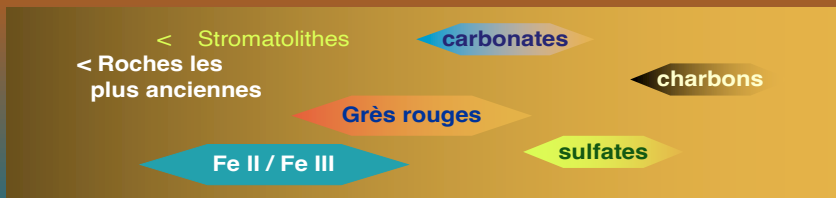
Fabienne TROLARD

INRAE – Avignon Université - UMR 1114 EMMAH - Avignon

Académie d'Agriculture de France

Le fer ,quatrième élément chimique par ordre d'abondance dans la croûte terrestre, joue un rôle essentiel dans la biogéosphère

Indices géologiques

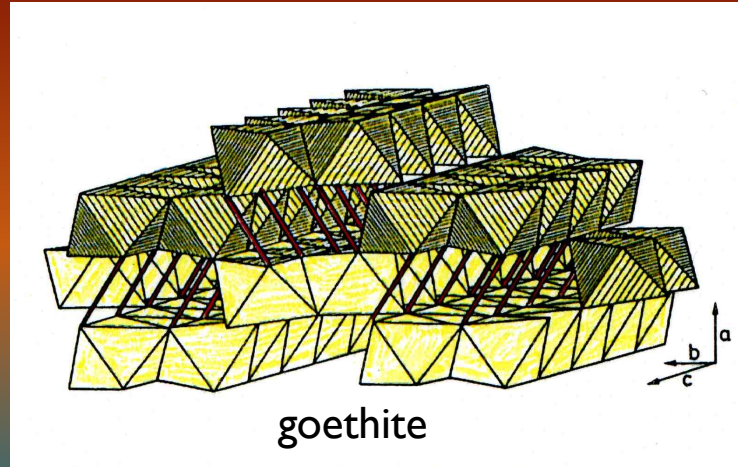


Dans la biogéosphère, Fe<sup>2+</sup> est essentiellement soluble et Fe<sup>3+</sup> fixé dans la fraction solide

# Oxyhydroxydes

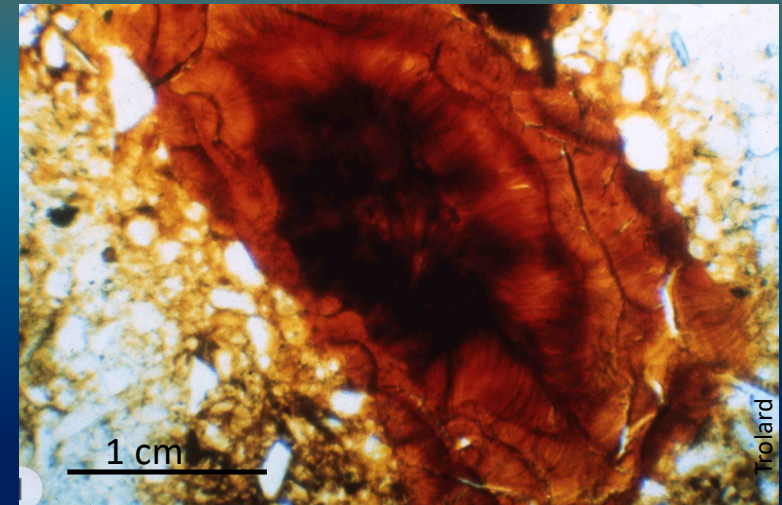
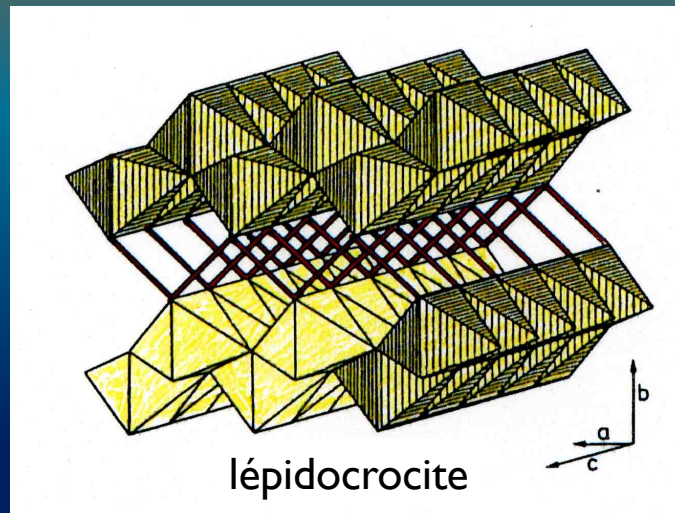
Goethite

$\alpha$  FeOOH



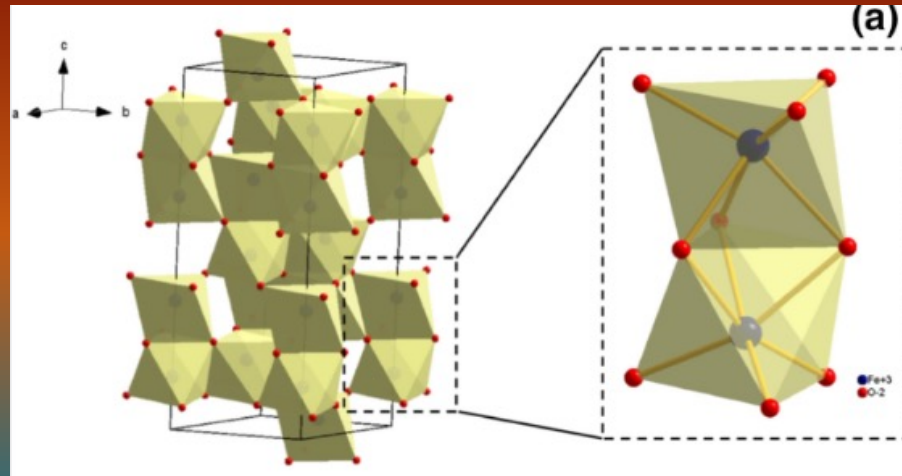
Lépidocrocite

$\gamma$  FeOOH

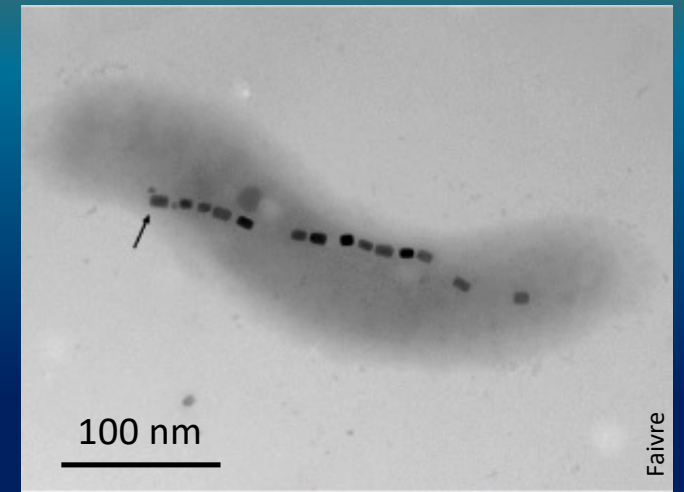
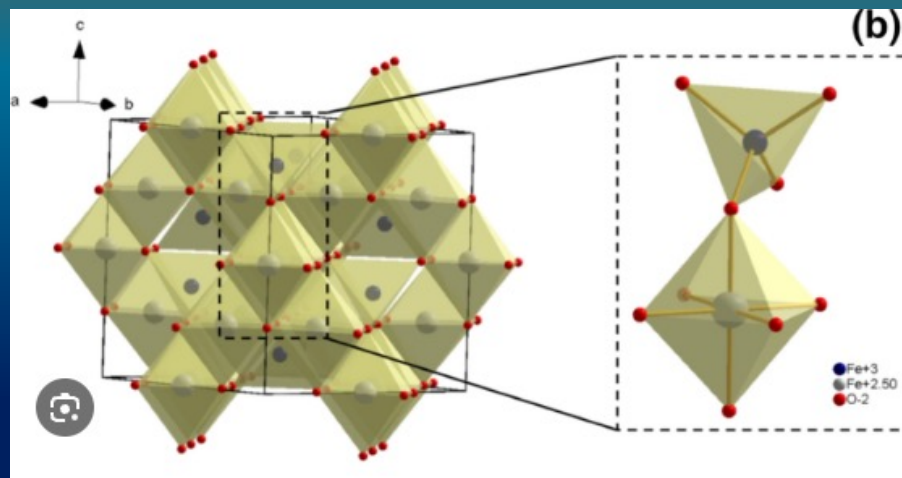


# Oxydes

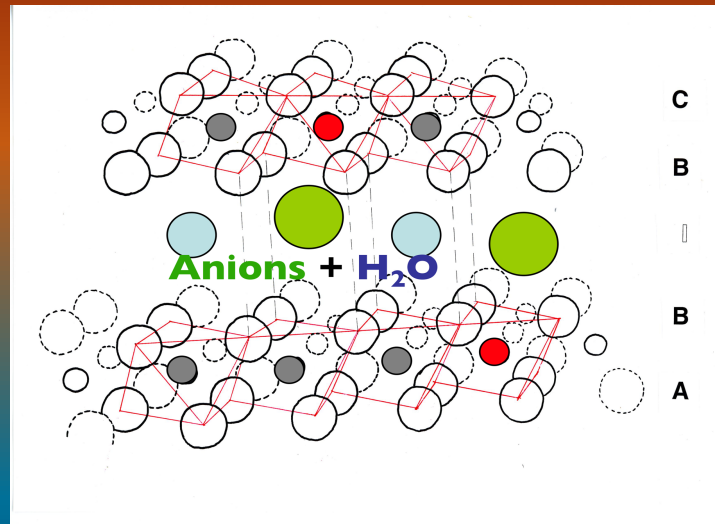
Hématite



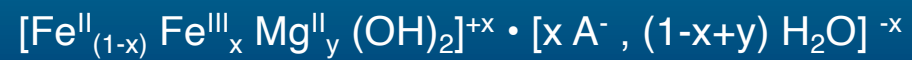
Magnétite



# Hydroxydes

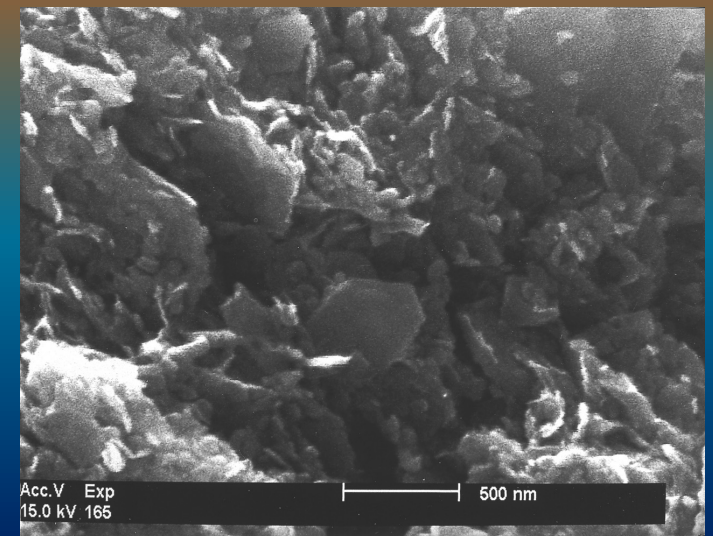


Fougérite (IMA 2003-057)



A = anion

Super famille des Hydroxydes Doubles Lamellaires (HDL) :  
Hydrotalcite...



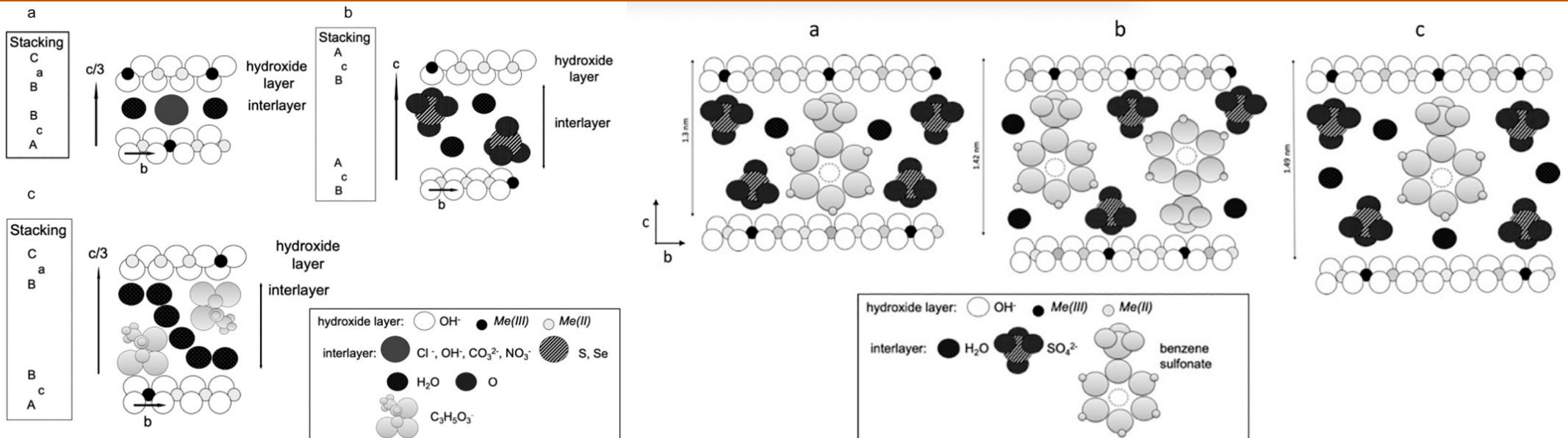
# Dans l'espace interfoliaire

La fougérite accepte une très grande diversité d'anions : de l'ion ponctuel comme le chlorure jusqu'à des chaînes aliphatiques de C9 à C14.

Chlorure

Sulfate

Sulfonate de benzène

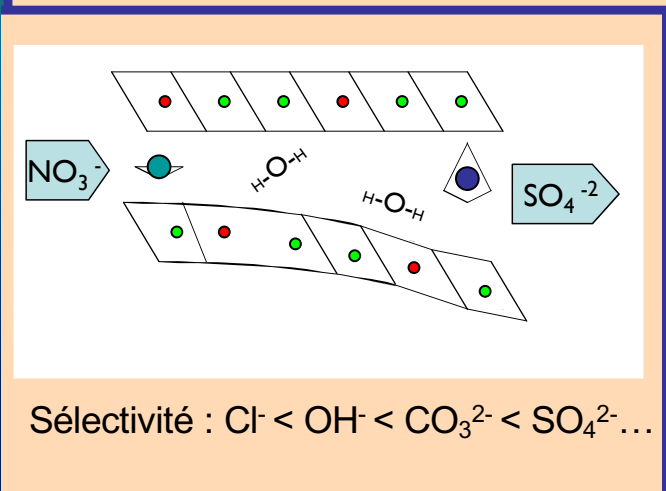
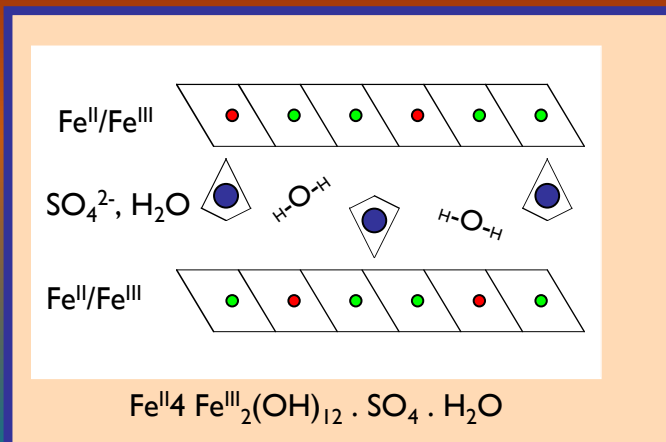


Lactate

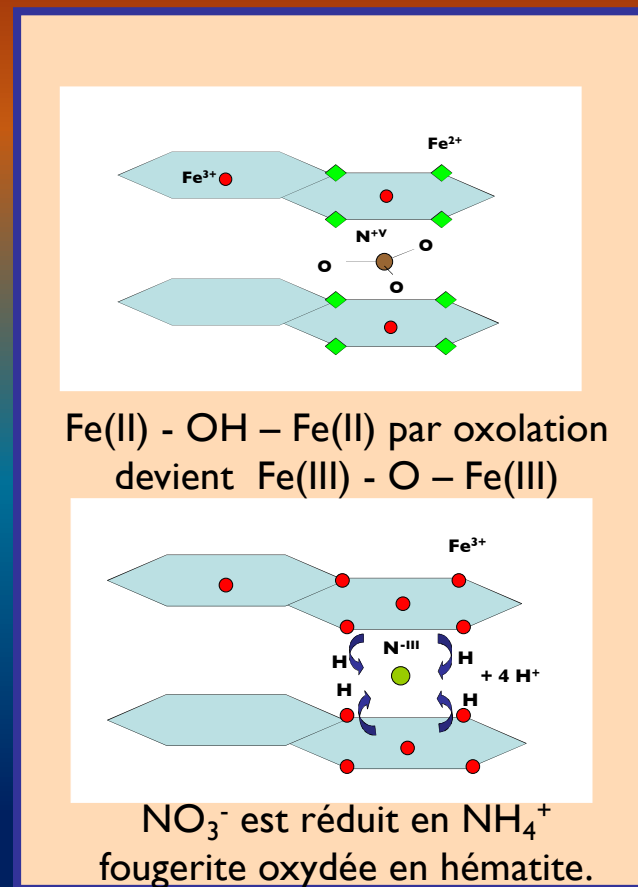
Par échange ionique avec le sulfate limité à 18% d'intercalation

# La fougérite : un support réactionnel orienté...

## Echangeur anionique

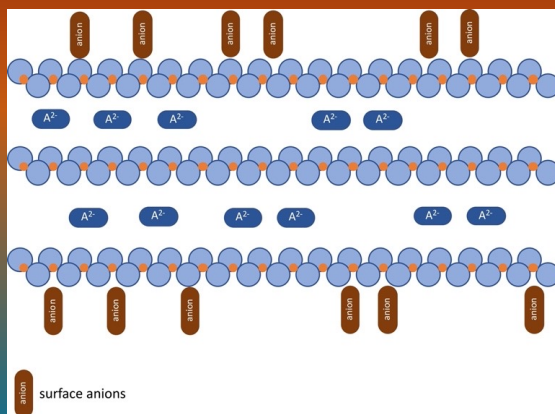


## Oxydation spontanée



# ... capable de combinaisons abiotiques minéral-organique favorables à l'auto-organisation de réactions indispensables pour la chimie prébiotique

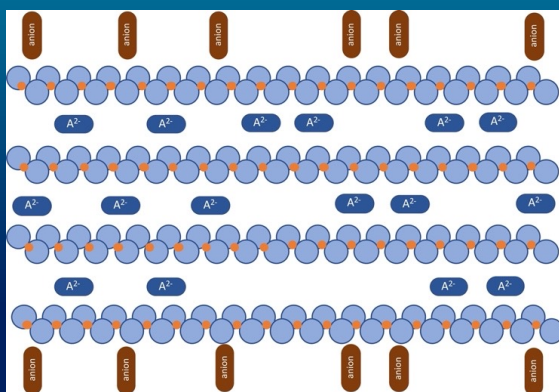
a



Codages schématiques des surfaces externes des polytypes HDL (a) avec une structure répétée à deux couches et (b) à trois couches.

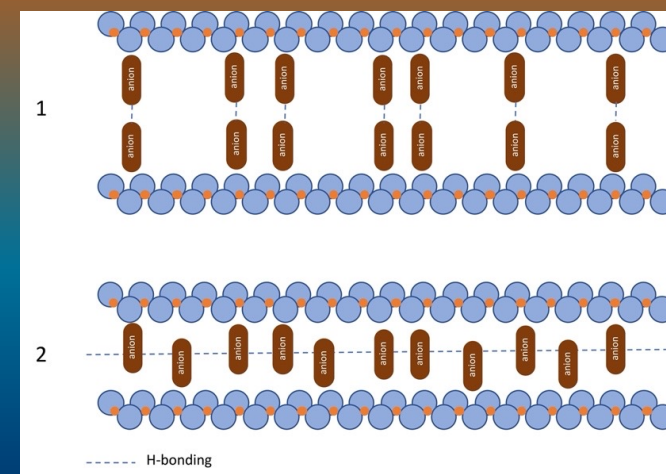
La disposition des sites réactionnels de chaque côté du cristal est complémentaire.

b



## Mécanisme de transfert de l'information entre HLD

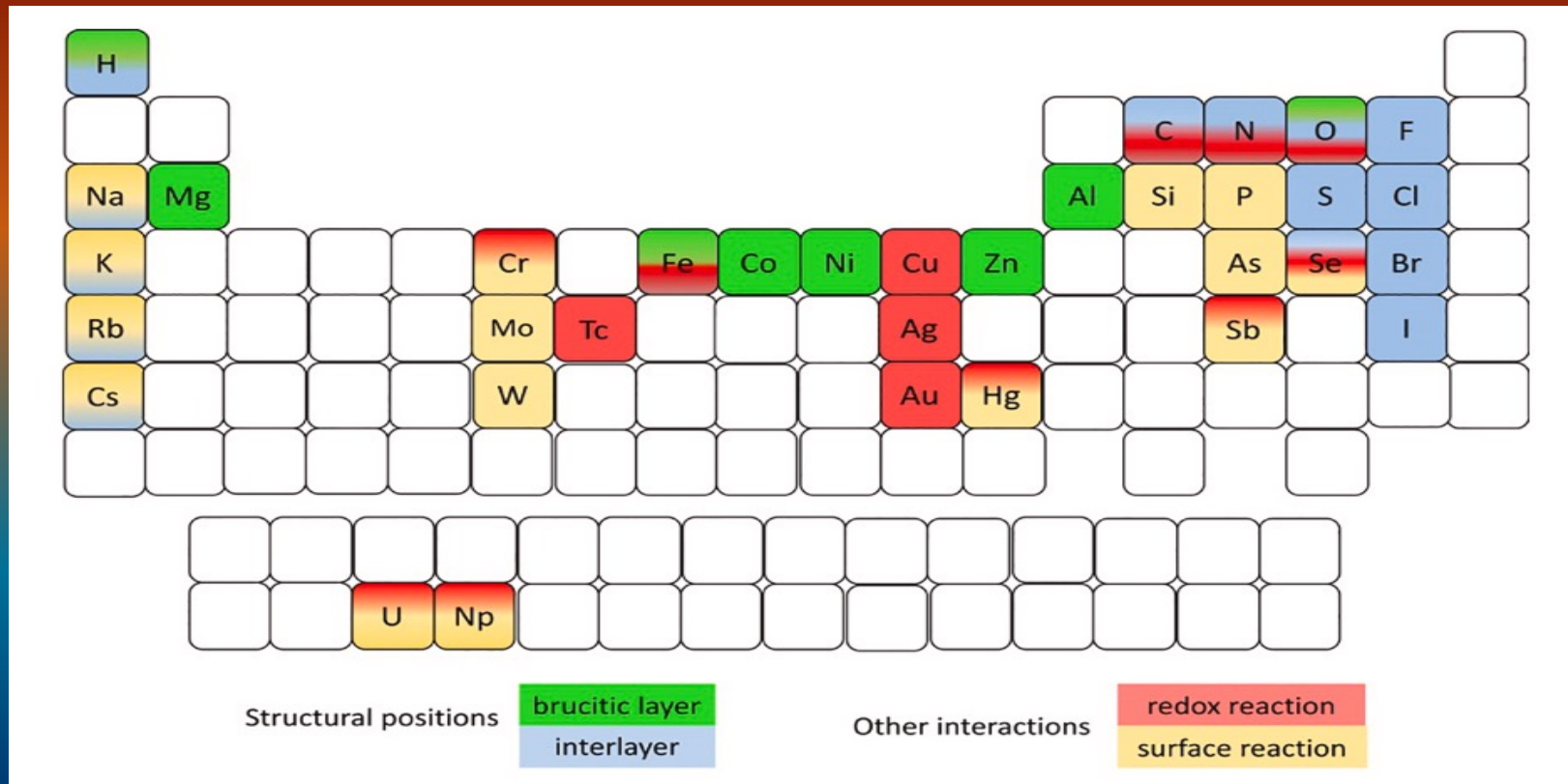
La disposition des sites sur les faces supérieures et inférieures est identique



(Trolard et Bourrié, 2023, adapted from Greenwell and Coveney, 2006).

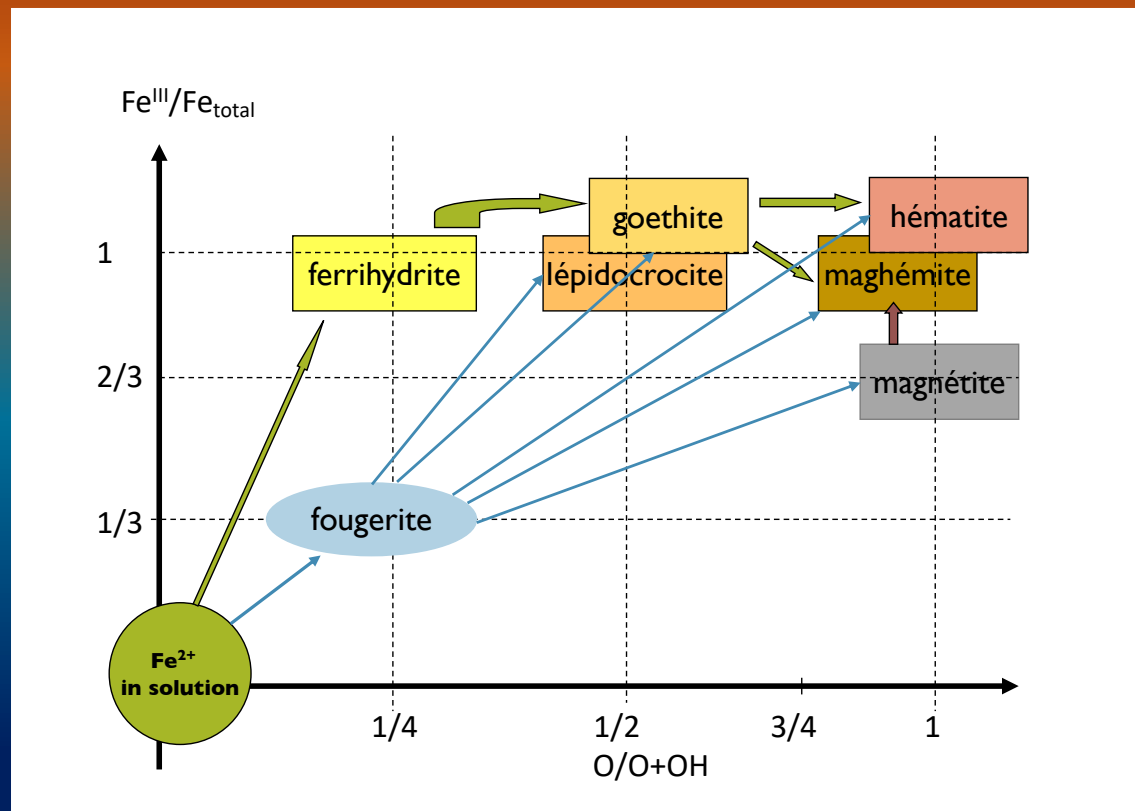


## Quelques propriétés fondamentales des FeII-FeIII HDL

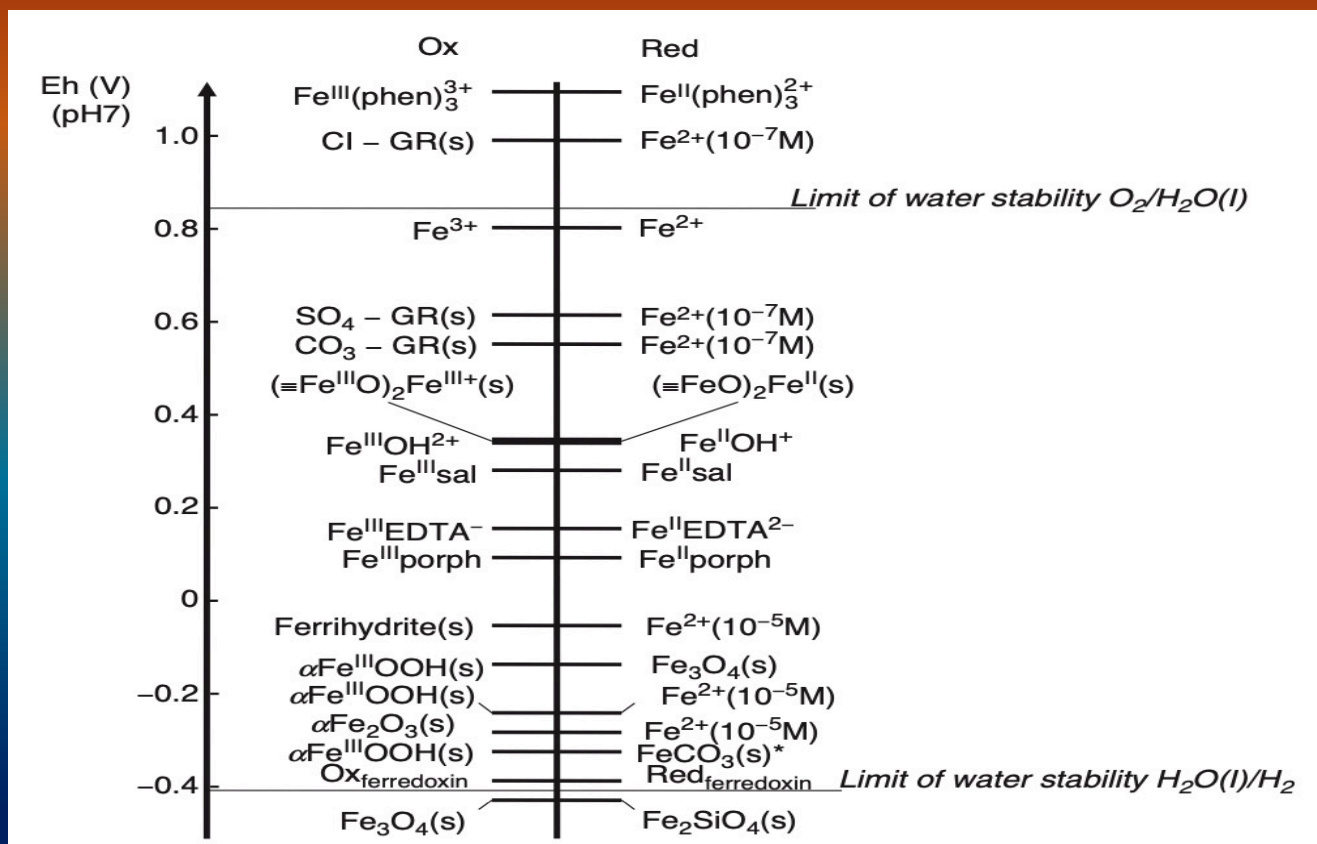


Dans ces composés minéraux, des interactions par réactions de surface ou /et rédox sont possibles avec 34 éléments chimiques.

# Principaux chemins de formation des oxydes à partir de la solution du sol



# Dans le domaine de stabilité de l'eau, une très grande diversité de couples rédox impliquant le fer





Sols bruns

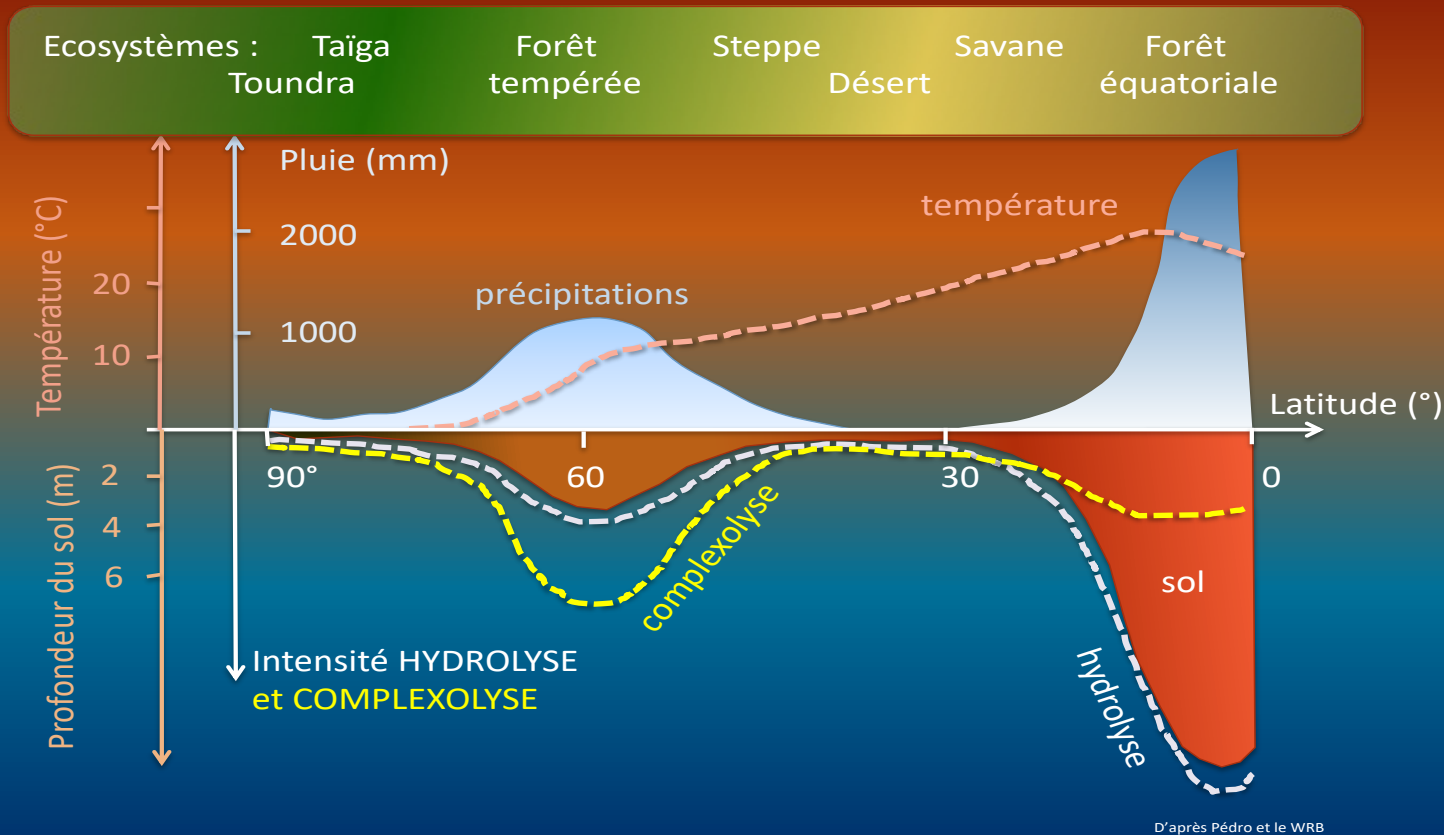


Latérites



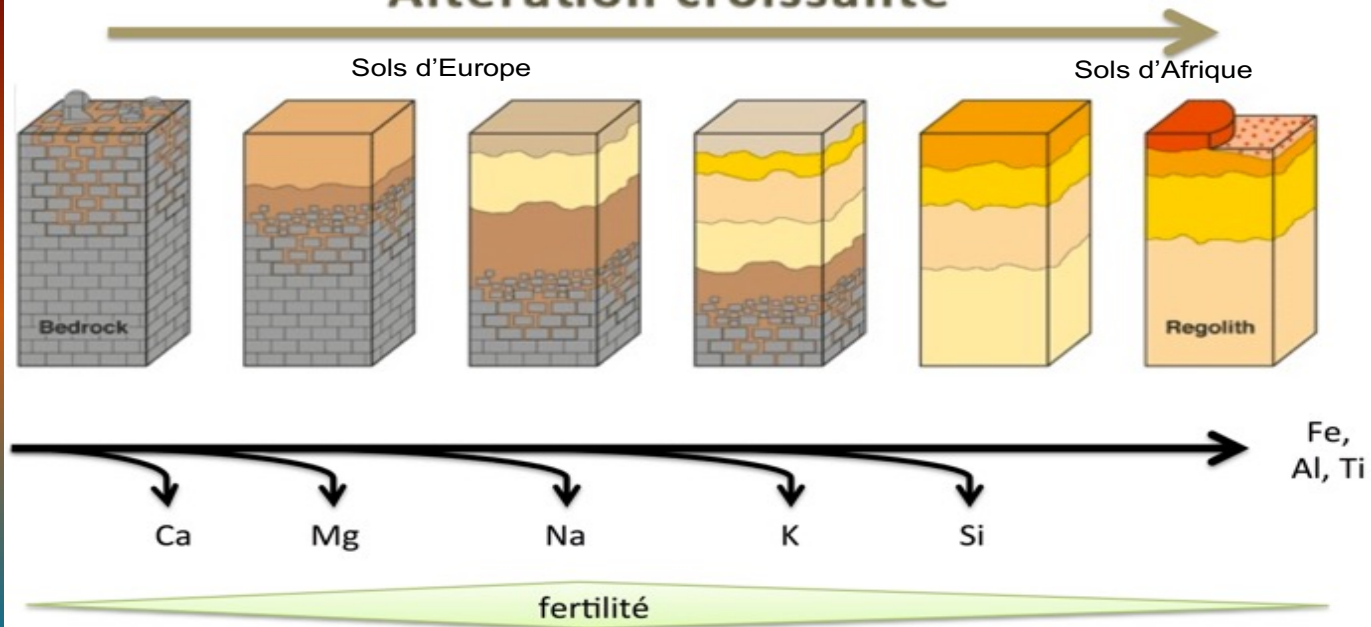
Sols hydromorphes

# Distribution des sols



La température et les précipitations concourent à l'approfondissement des sols. L'intensité de l'hydrolyse et de la complexolyse est différente en fonction de la latitude.

## Altération croissante



accumulation  
absolue

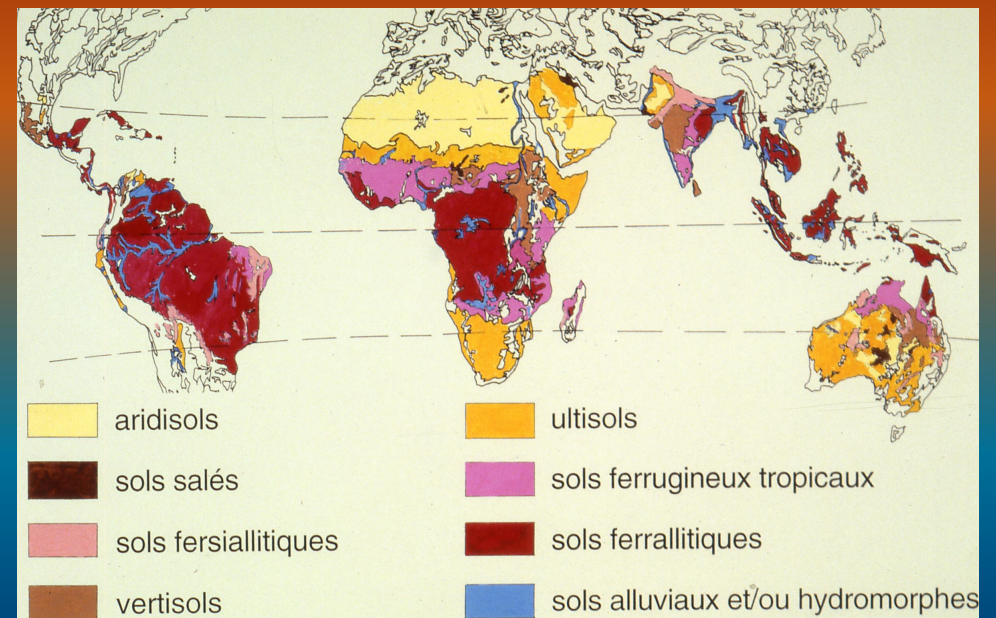
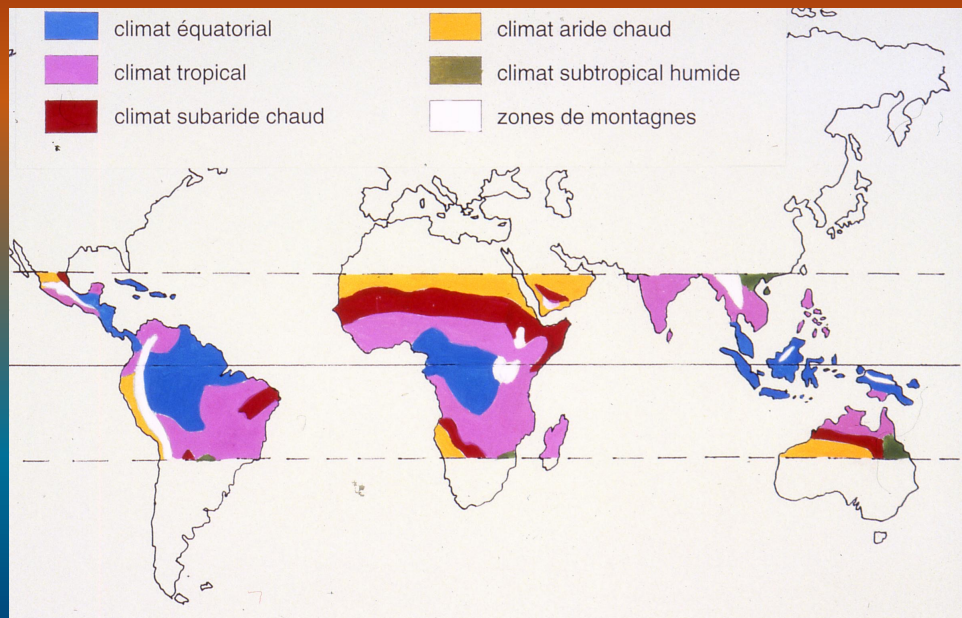
hématite

Fe-kaolinite

Al-hématite

Al-goethite  
goethite

# Les oxydes de fer peuvent enregistrer le climat : cas des sols zonaux



Des conditions climatiques de température et d'humidité stables sur de très longues périodes de temps

>>> modélisation par la thermodynamique d'équilibre

# Paragenèses minérales dans le système $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$

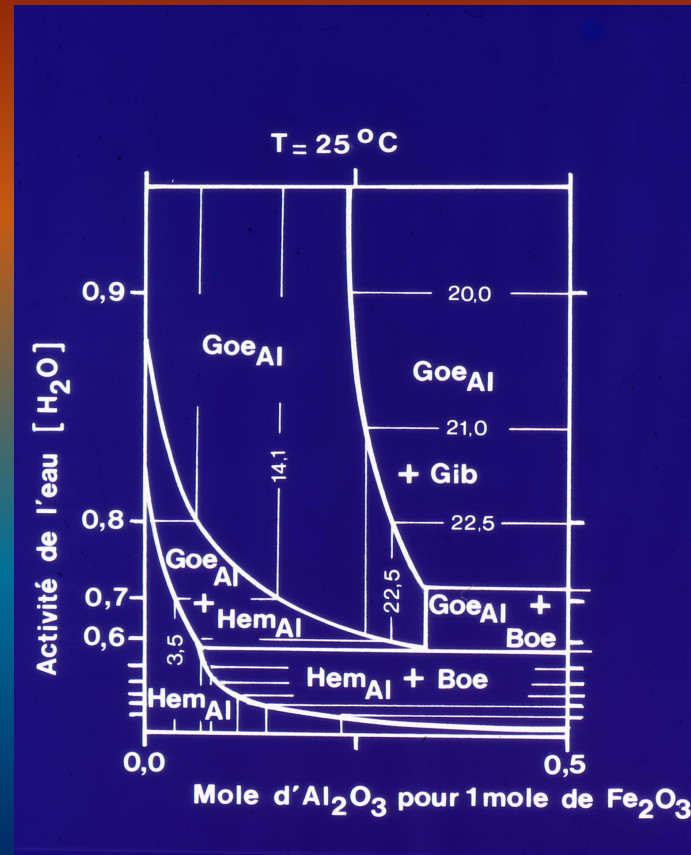
Minéraux possibles

Al – Goethite :  $(\text{Al}, \text{Fe})\text{OOH}$

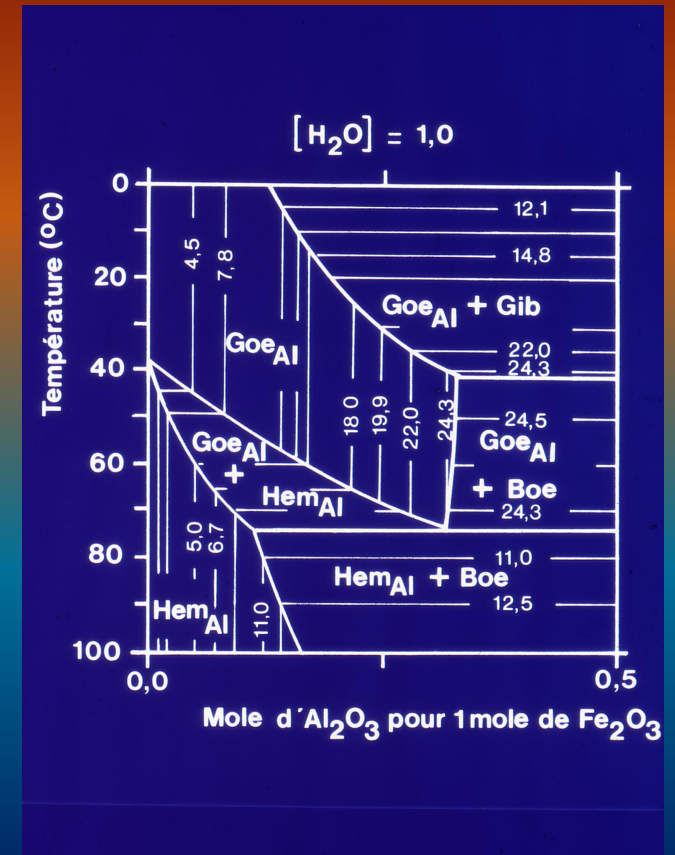
Al-hématite :  $(\text{Al}, \text{Fe})_2\text{O}_3$

Gibbsite :  $\text{Al}(\text{OH})_3$

Boehmite :  $\text{AlOOH}$



En fonction de la teneur en eau  
à température constante

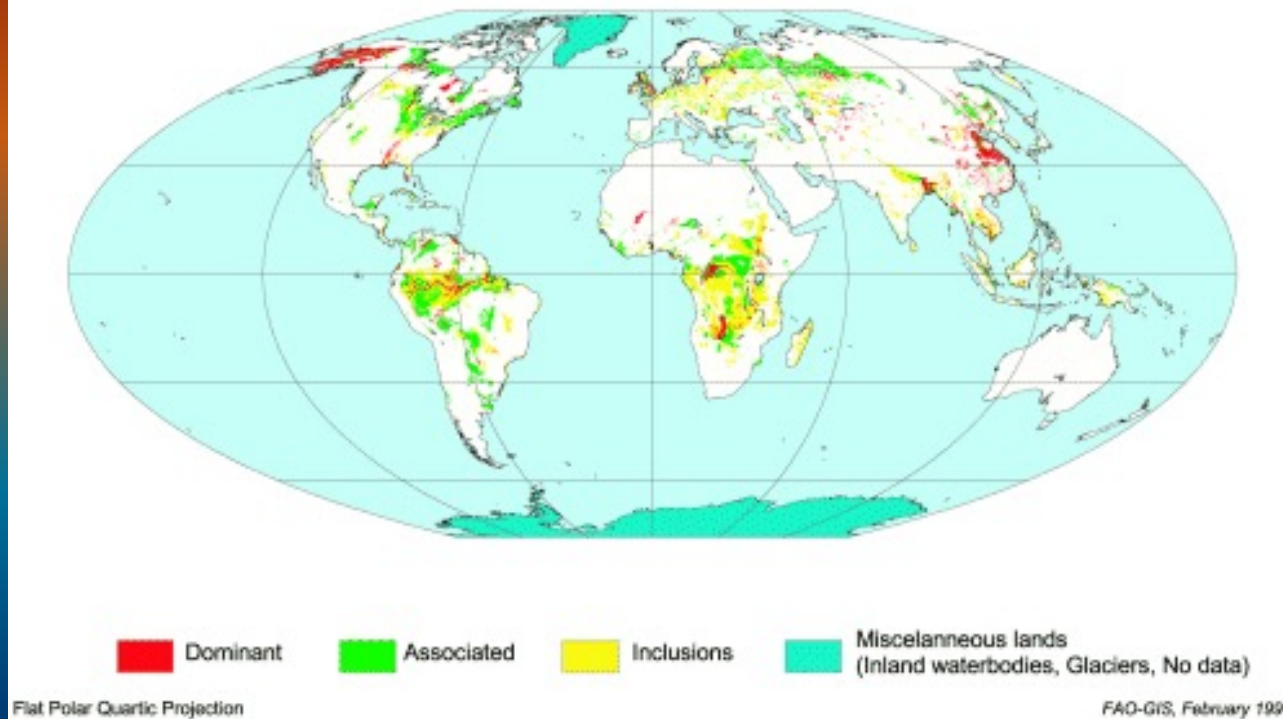


En fonction de la température  
à teneur en eau constante



# Les oxydes de fer peuvent enregistrer le rédox : cas des sols azonaux

Carte des gleysols



Les conditions locales de circulation de l'eau dominant avec des alternances d'aérobiose/anaérobiose

>>> enregistrement de la dynamique du fer *in situ* dans le solide et l'eau du sol



## Une couleur caractéristique

Depuis Vyssotskii (1905) et Ponnamperuma (1967), la couleur bleu-vert des sols hydromorphes et du gley a été associée à la présence d'hydroxydes mixtes  $\text{Fe}^{\text{II}} - \text{Fe}^{\text{III}}$  et de  $\text{Fe}^{2+}$  dans la solution du sol.

La couleur bleu-verte caractéristique est utilisée dans la World Reference DataBase (WRB) comme critère universel de reconnaissance des sols hydromorphes, ou sols à gley.

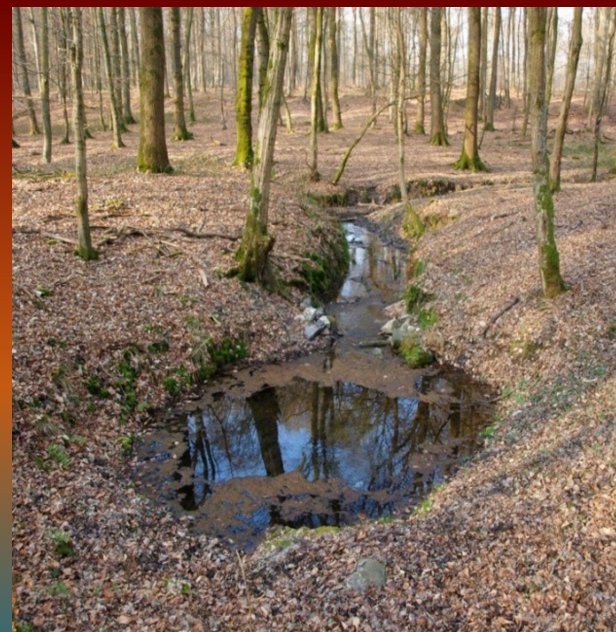


après 1h  
d'exposition à  
l'air

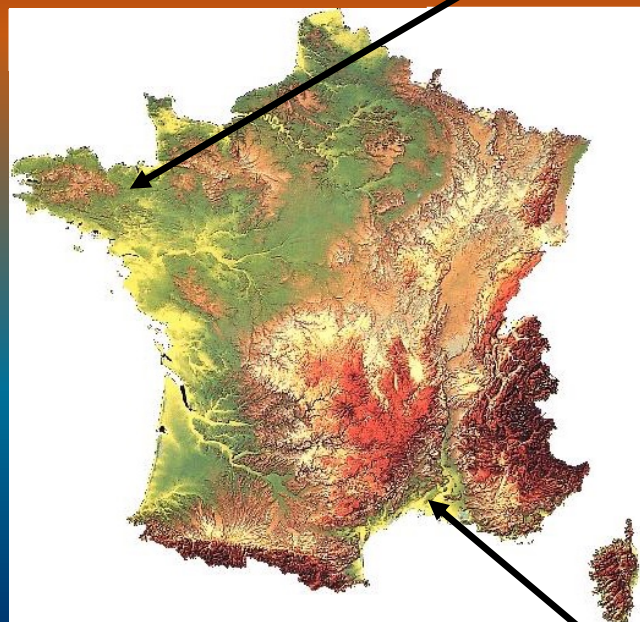


# Sites d'étude

Fougères, Bretagne



Trolard



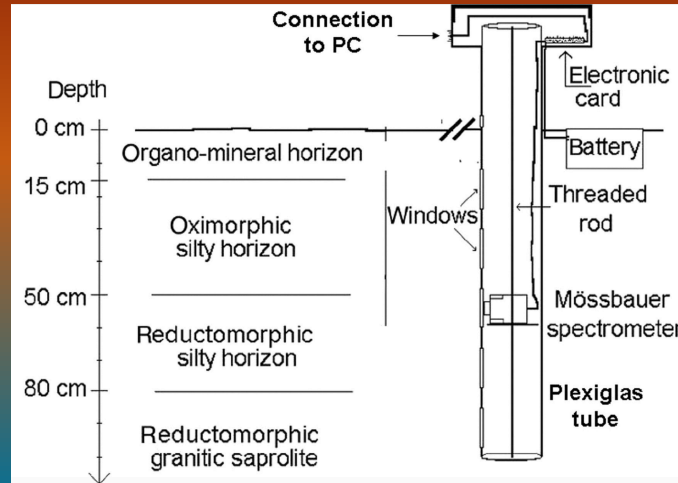
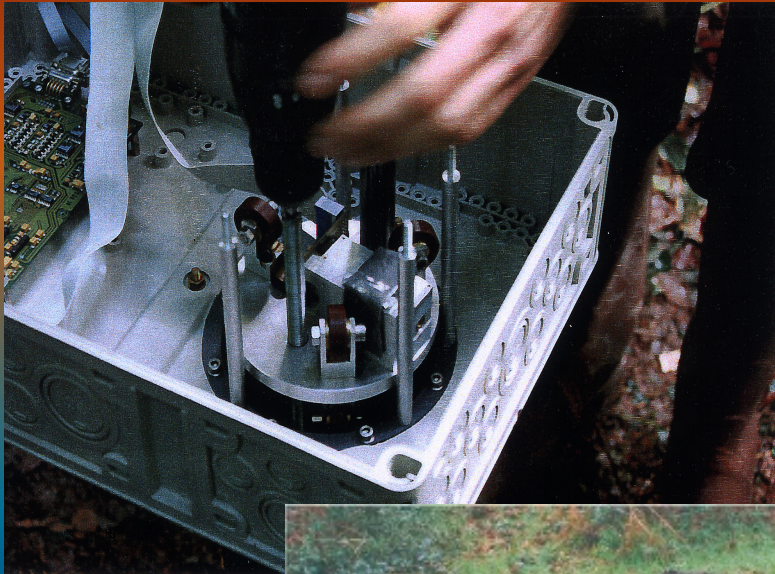
Camargue, PACA



Trolard

# Instrumentation et suivis *in situ*

Spectrométrie Mössbauer : Fe<sup>II</sup> / Fe<sup>III</sup>  
et minéralogie des oxydes de fer

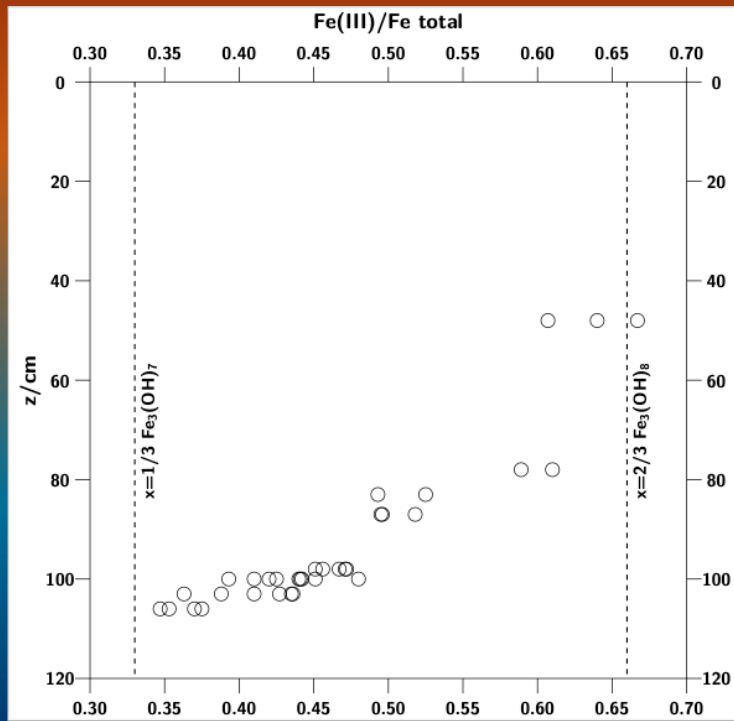


Analyses complémentaires sur  
les eaux : anions, cations,  
Fe<sup>2+</sup>, pH, Eh, alcalinité...

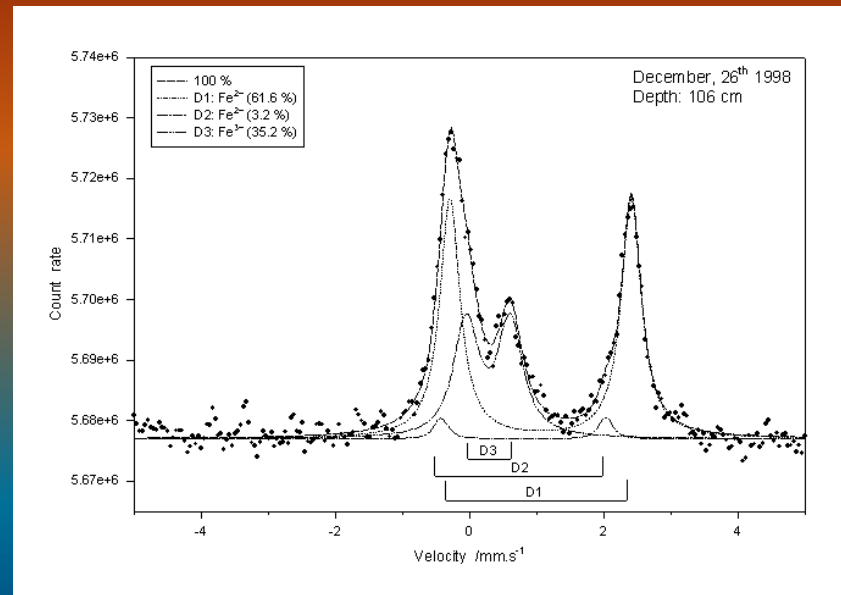


Sonde multiparamétrique  
pour les eaux : pH,  
température, Eh,  
conductivité électrique

# Fougères



La fraction solide du sol

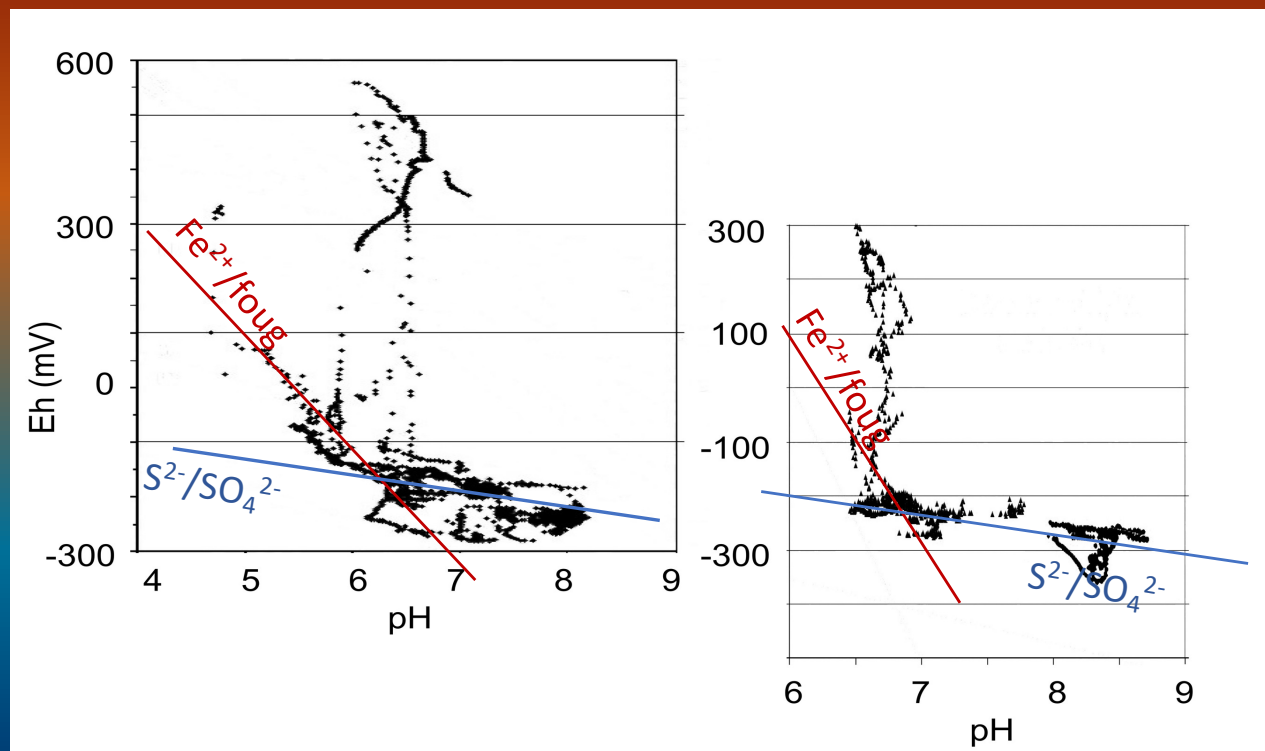
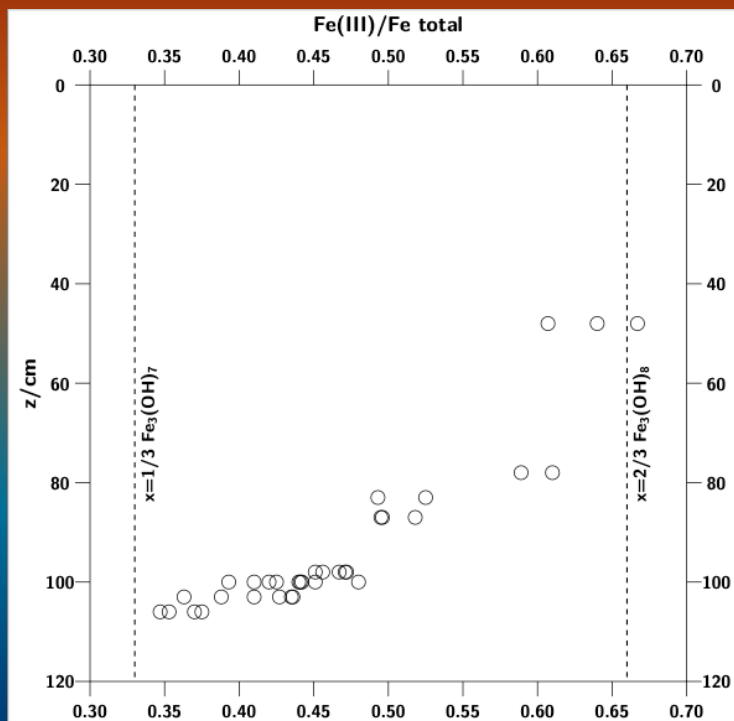


- D1 : Fe<sup>2+</sup> (61.6%)
- D2 : Fe<sup>2+</sup> (3.2%)
- D3 : Fe<sup>3+</sup> (35.2%)

S<sup>2-</sup>/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>

## Fougères

## Camargue



La fraction solide du sol

Dans les eaux du sol

## Conclusion

Le fer est un marqueur essentiel de la biogéodynamique terrestre.

Sa disponibilité a fortement diminué lors de l'oxydation progressive de la biogéosphère sous l'effet de la libération d'oxygène par la photosynthèse.

Sous forme d'ions  $\text{Fe}^{2+}$ , le fer est soluble et peut facilement migrer dans les paysages tant que le milieu reste en anaérobiose. Sous la forme d'ions  $\text{Fe}^{3+}$ , le fer est essentiellement piégé dans la fraction solide sous forme d'oxydes ou dans les argiles ou complexé à des ligands organiques.

En conditions modérément réductrices, il forme un minéral mixte de  $\text{Fe}^{\text{II}}$  et  $\text{Fe}^{\text{III}}$ , la fougérite, avec des possibilités réactionnelles multiples.



Sur le temps long, fer évolue vers des formes minérales thermodynamiquement à l'équilibre dépendantes de la teneur en eau et de la température du milieu, donnant des sols caractéristiques des conditions climatiques.

Sur le temps court et sous l'action de l'oxydo-réduction, le fer est dynamique entre la solution et la fraction solide du sol et ceci s'observe à toutes les latitudes dans les sols hydromorphes.

Le fer participe :

- À la couleur des sols ,
- À la structure des sols, par précipitation de sphérules d'oxydes qui s'associent aux argiles et la matière organique,
- Aux propriétés de surface des constituants solides en précipitant ou en se dissolvant,
- À la régénération du cycle de Krebs comme accepteur d'électrons finals car il offre l'éventail le plus large de couples rédox actifs dans le domaine de stabilité de l'eau.

Merci de votre attention

