

Ce serait ce stock de silice amorphe excédentaire qui pourrait se dissoudre à la longue au cours du processus de désilicification différentielle par voie soluble. Mais il pourrait aussi alimenter des formes transitoires de silice insoluble, telles que les disques d'opale, les phytolites et les diatomées.

Nous pouvons enfin signaler une observation faite en milieu naturel, mais qui confirme parfaitement les observations expérimentales de TRICHET. Un échantillon d'obsidienne provenant d'un filon dans le Cantal comportait de petits vésicules remplis d'un produit d'altération jaunâtre qui s'est avéré être non pas de l'allophane, mais une smectite parfaitement cristallisée. Ce "cas de figure" correspond donc bien à la cristallisation immédiate de smectites à partir des billes de verre dans le cas des eaux chargées de CO₂.

1.3.- Conclusion

Toutes ces observations nous conduisent à conclure que les verres ne semblent pas être une cause "nécessaire et suffisante à l'andosolisation" (TRICHET, 1969).

En effet, si on les définit cristallographiquement, les verres représentent finalement une part assez modeste des roches-mères même scoriacées. Cette part est relativement beaucoup plus faible que celle des amorphes par rapport au sol total.

D'après les données micromorphologiques et ultra-microscopiques, il ne semble pas que ces verres s'altèrent beaucoup plus vite que les microlites feldspathiques qui, rappelons-le, forment la plus grande masse des laves. Lorsque l'on peut l'observer directement, les verres naturels s'altèrent en smectites dans la nature comme au laboratoire, dans le cas des eaux chargées de CO₂. Comme l'indique TRICHET lui-même, ce n'est que lorsque l'on emploie l'eau pure que l'entraînement mécanique des billes devient le mécanisme d'altération dominant par rapport aux dissolutions.

Or, dans les sols, au moins les andosols de climat tempéré, les solutions du sol sont très chargées en CO₂ et en anions organiques, et nous sommes très certainement dans le cas où, dès leur libération, les billes de verre peuvent être dissoutes.

Enfin, nous rappellerons aussi que les verres représentent, par rapport aux phénocristaux et aux microlites, un résidu siliceux de la différenciation magmatique. Ils ont souvent la composition du feldspath le plus acide représenté dans la roche, ou sont même encore plus siliceux (BROUSSE, 1960). Si l'on applique encore une fois les conditions des expériences de TRICHET se rapprochant le plus de celles des sols (eaux chargées de CO₂), de tels verres devraient s'altérer moins vite que des verres à composition d'anorthite.

De tels verres basiques, s'ils existent, doivent être très rares dans les appareils volcaniques aériens, car ils devraient correspondre à la solidification instantanée de l'ensemble de la roche.

Toutefois, ces considérations concordent très bien avec les observations de terrain qui nous ont montré que le chimisme de la roche et son état de division étaient des facteurs de l'andosolisation beaucoup plus importants que son état vitreux.

4

Enfin, nous trouvons dans le mécanisme de la formation des verres dans les roches, les bases d'une hypothèse de l'exsolution de la silice excédentaire par rapport aux formules des minéraux argileux qui peut contribuer à expliquer la désilicification différentielle par voie soluble (et/ou par entraînement de particules ?), ainsi que l'abondance des formes solides de silice amorphe dans les andosols.

2.-ARGILES

Nous avons vu, dans la première partie, comment nous sommes parvenus à effectuer de bonnes dispersions des argiles grâce à l'emploi des résines échangeuses d'ions, après élimination complète des amorphes et de la matière organique par le réactif oxalique et l'hypochlorite de sodium (ROUILLE et al., 1972-1974).

L'élimination, au départ, des ciments organominéraux nous conduit à effectuer une granulométrie des particules élémentaires en ayant éliminé tous les agrégats, et elle nous permet en outre l'étude diffractométrique de la totalité des argiles dans de bonnes conditions.

Les auteurs japonais, et tout particulièrement YOSHINAGA, ont suivi une démarche toute différente pour résoudre ce même problème. Ils effectuent seulement une oxydation, sans doute partielle, de la matière organique, par H₂O₂, parfois le traitement "déferrifiant" par le réactif citrate dithionite bicarbonate, et dispersent, soit à pH alcalin, soit à pH acide, le reste du sol, amorphes compris. Ils séparent ensuite les fractions supérieures et inférieures à 2 μ en assimilant généralement aux allophanes les fractions ultrafines (inférieures à 0,2 ou 0,1 μ) dispersables en milieu acide ou alcalin. L'imogolite est obtenue dans cette même fraction ultrafine dispersée en milieu acide seulement.

L'utilisation du réactif oxalique ayant été récemment recommandée par deux auteurs japonais (HIGASHI et IKEDA, 1974), les fractions inférieures à 2 μ traitées par ce réactif se sont révélées diversement riches en minéraux argileux cristallisés. Il reste donc le problème des pseudo-limons et des pseudo-sables qui sont en fait des agrégats qui comprennent encore des argiles qui sont ainsi soustraites à l'analyse minéralogique.

Grâce à la collaboration amicale de N.YOSHINAGA, nous pouvons présenter en parallèle les résultats obtenus par les deux démarches analytiques effectuées sur les mêmes échantillons de profils types. Ces résultats sont à peu près représentatifs de l'ensemble des profils prélevés dans le cadre de l'étude écologique et statistique dont nous avons rendu compte dans la première partie.

2.1.- Matériel et Méthodes

a) Echantillons étudiés

La comparaison porte sur quatre échantillons prélevés à la base des horizons A₁ des profils suivants :

- 1) Mercoeur, Chaîne des Puys : Andosol type (70-80) = 865₅
- 2) Marlieux, Cantal : Andosol brunifié (20-25) = 1236₂
- 3) Lusclade, Monts Dorés : Sol podzolique (25-35) = 1234₃
- 4) Olby, Chaîne des Puys : Sol brun (20-30) = 946₂

Sur les sols 1, 2 et 3, la fraction inférieure à 2 μ a été subdivisée en deux sous-fractions (2-0,4 et 0,4-0 μ) dans le cas de la méthode YOSHINAGA et en trois sous-fractions (2-0,6, 0,6-0,2 et 0,2-0 μ) dans le cas de la méthode avec prétraitement oxalique d'élimination des amorphes avant dispersion.

b) Méthodes*Méthode "ROUILLER-BURTIN"*

- Traitement acide oxalique oxalate NH_4 , pH 3,5
- Traitement HClONa
- Dispersion résine Na, pH 7
- Récupération des fractions inférieures à 2μ
- Rayons X fraction fine totale
- Ultracentrifugation : séparation des fraction 2- $0,6\mu$, $0,6-0,2\mu$ et $0,2-0\mu$
- Rayons X des sous-fractions

Méthode "YOSHINAGA"

- Traitement H_2O_2
- Dispersion à pH 4 (HCl)
- Centrifugation des fractions fines et ultra-fines (inférieures à 2μ et 2 à $0,4\mu - 0,4-0\mu$)
- Rayons X
- Traitement acide oxalique oxalate Na, pH 3,5
rapport sol/réactif : 1/200
- Centrifugation : 10 000 g
- Rayons X

Dans les deux cas, les argiles orientées ont été étudiées saturées Na ; quelques échantillons seulement ont été saturés K ou Mg pour des cas particuliers.

Dans les deux cas également, la distinction chlorite-kaolinite a été faite sur la base du test à l'hydrazine proposé par WADA et YAMADA (1968) et adapté aux analyses de routine (DIATTA, 1970). Rappelons que l'hydrazine permet de faire passer la raie principale des minéraux 1/1 de la famille des kaolinites de 7 à 10 Å alors que la raie 002 des chlorites reste stable.

Par contre, dans le cas des échantillons étudiés au Japon, le test de gonflement des minéraux 2/1 est effectué au glycérol, alors que nous avons ici utilisé le glycol.

Les analyses thermiques différentielles ont été effectuées dans l'air avec une vitesse de chauffage de 20° par minute.

Les examens au microscope électronique ont été effectués en transmission, soit sur grille ordinaire, soit sur grille perforée, qui permet de mieux discerner les "ponts" d'imogolite.

2.2.- Résultatsa) Granulométrie

Les résultats comparatifs sont rappelés dans le tableau II₁ surtout dans le but de faire ressortir l'abondance des pseudo-limons dans le cas où on ne procède pas à l'élimination des amorphes avant la dispersion.

Tableau II₁. - Comparaison des méthodes ROUILLER-BURTIN et YOSHINAGA : Granulométrie

	S.G. 2000-200 μ	S.F.+L.G. 200-20 μ	L.F. 20-2 μ	A. 2-0 μ	Amorphes	H ₂ O	M.O.	Total
Mercoeur	8,5	11,1	8,1	3	25	15	20	90,7
	<i>46,6</i>	<i>7,4</i>	<i>30,1</i>	<i>15,9</i>				<i>100</i>
Marlieux	2,8	13,6	19,8	8,7	24	6,3	13,6	88,8
	<i>26,9</i>	<i>0</i>	<i>39</i>	<i>34</i>				<i>99,9</i>
Lusclade	29	24	16,6	7,4	4	3	17	101
	<i>58,8</i>	<i>2,7</i>	<i>25,8</i>	<i>12,7</i>				<i>100</i>

Méthode ROUILLER-BURTIN : en caractères gras

Méthode YOSHINAGA : en caractères italiques

Il est bien évident que les deux méthodes conduisent à des résultats qui n'ont pas la même signification, car dans le second cas, les limons et les sables contiennent aussi une notable proportion d'éléments amorphes, et sans doute aussi de matière organique non oxydée par H₂O₂.

b) Rayons X

α - Comparaison des deux méthodes

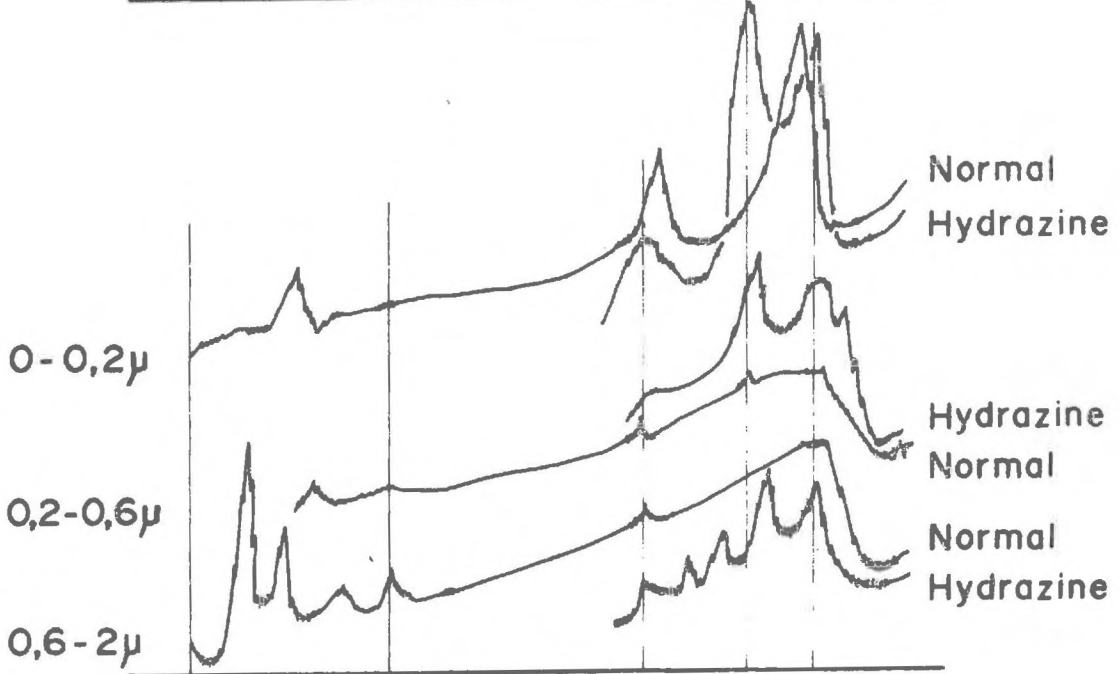
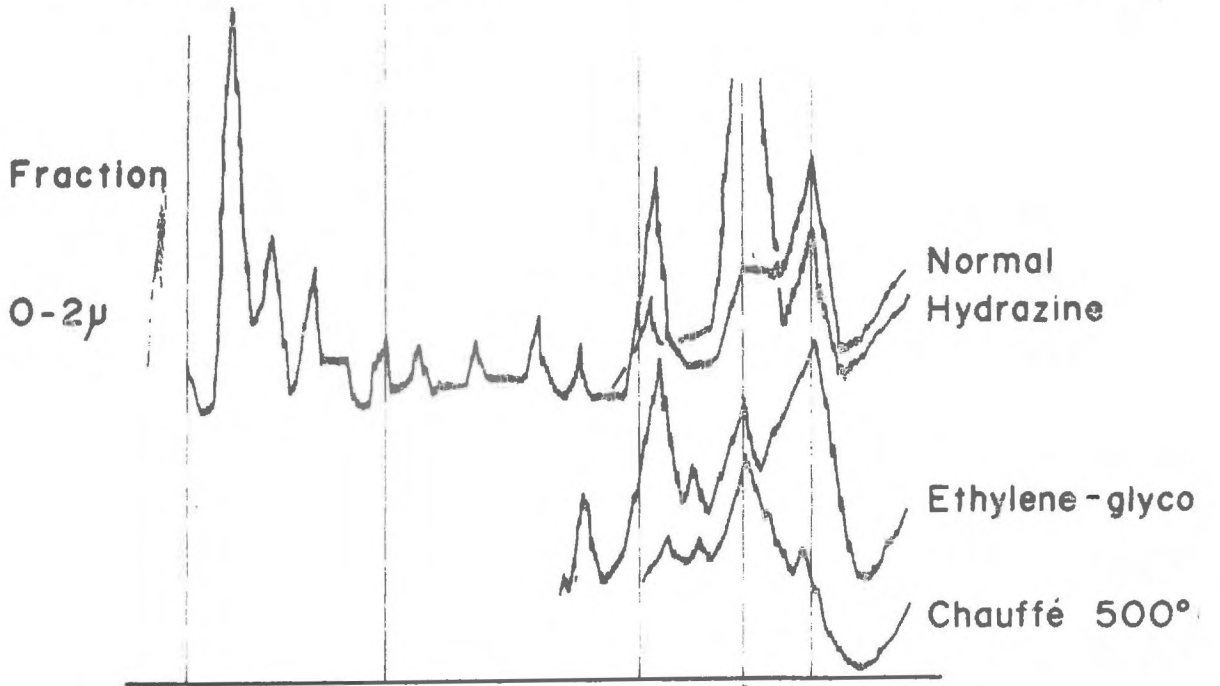
Dans la planche II₁, nous avons fait figurer, à titre d'exemple, les résultats obtenus par les deux méthodes sur l'andosol type du Mercoeur.

Méthode ROUILLER-BURTIN : Les trois diagrammes obtenus après séparation des trois fractions ultra-fines, sont bien différents. Dans la fraction la plus fine, nous avons des vermiculites et des intergrades vermiculitiques, peut-être des illites, et un mélange de minéraux 1/1 halloysite-kaolinite. Les diffractogrammes X des fractions moyennes sont moins nets, mais l'on distingue encore un ensemble vermiculitique et un ensemble kaolinique. La fraction la plus grossière n'est pas très différente, mais les pics de feldspaths y sont bien nets. Les raies entre 8 et 9 Å seraient peut-être attribuables à un peu d'imogolite ayant résisté au traitement oxalique.

Méthode YOSHINAGA : Les premiers diagrammes correspondent à l'aspect bien connu que donnent aux rayons X les mélanges d'argiles et d'amorphes. Même les raies de feldspath n'apparaissent pas. Après le traitement oxalique, les raies mal définies qui apparaissaient entre 7 et 10 Å, disparaissent complètement ; par contre, on voit des raies de feldspath bien nettes.

Le tableau II₂ résume les résultats obtenus sur les quatre sols comparés.

Prétraitement et granulométrie
Méthode "ROUILLER et al."



Méthode YOSHINAGA

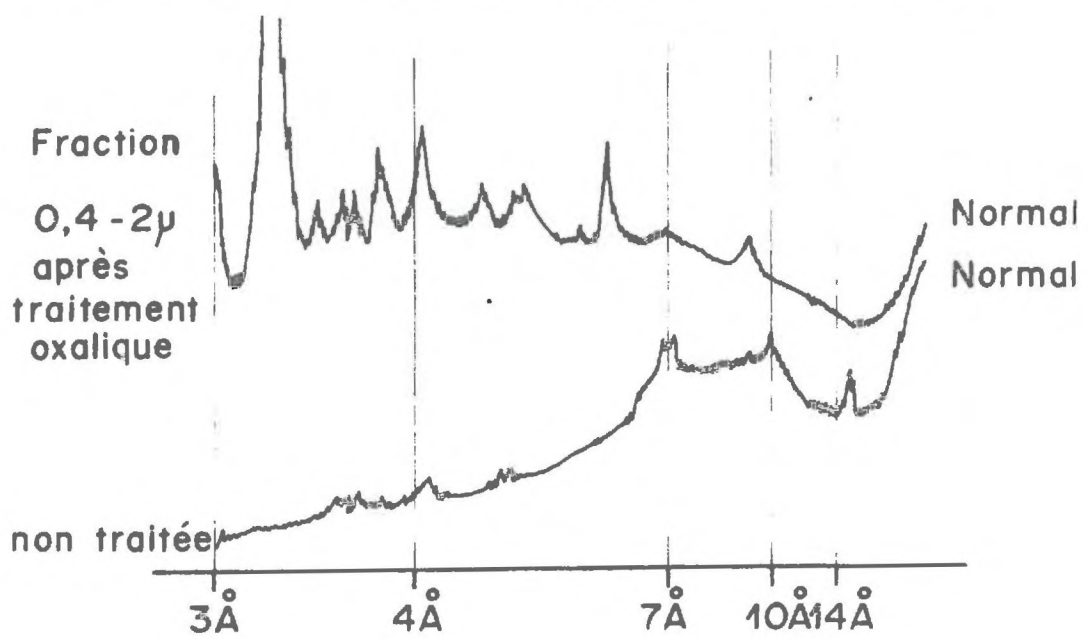


Tableau II₂.- Comparaison des méthodes YOSHINAGA et ROUILLER-BURTIN : RAYONS X

Méthode YOSHINAGA		0-0,4 μ		0,4-2 μ	
Méthode ROUILLER-BURTIN		0-0,2 μ	0,2-0,6 μ	0,6-2 μ	
Andosol Chaîne des Puys	(B)	Vermiculite - Kaolinite Halloysite - Illite <i>F e l d s p a t h</i>	Intergrade - Verm. Kaolinite - Illite	Intergrade - Verm. Feldspath <i>F e l d s p a t h</i>	
Andosol Cantal	A ₁	Intergrade - Verm. <i>Vermiculite - Kaolinite</i>	Intergrade - Verm. Halloysite - Kaolinite	Intergrade - Verm. Halloysite - Kaolinite <i>Vermiculite - Kaolinite</i>	
	(B)	Raie continue 7 à 14 Å	id.	id.	
Sol brun Chaîne des Puys		Kaolinite - Illite <i>Vermiculite - Kaolinite</i>	Kaolinite - Illite	Kaolinite - Illite <i>Vermiculite - Kaolinite</i>	
Sol podzolique Mont-Dore		Smectite Kaolinite <i>Vermiculite - Kaolinite</i>	Smectite Intergrade - Montm. Kaolinite	Intergrade - Montm. Kaolinite Illite Feldspath	

Interprétation

Pour nous, l'interprétation des différences observées est très simple. Dans le second protocole, la plus grande partie des argiles est encore "séquestrée" dans les pseudo-limons qui ne sont pas détruits. De plus, il est possible que lorsque l'on applique le traitement oxalique sur les fractions ultra-fines avec un rapport réactif/sol élevé, les argiles les plus fines soient dissoutes à la longue.

Le fait que nous observions, quant à nous, des fractions inférieures à $0,2\mu$ bien cristallisées par opposition aux fractions plus grossières, peut s'expliquer de deux façons : d'une part, la majorité des argiles est néoformée même si, comme nous le verrons, cette néoformation se produit au sein même de la roche dans une phase très précoce de l'altération ; d'autre part, les rapports silice/alumine de la fraction argileuse sont anormalement élevés. Ceci s'explique en partie par la présence de feldspaths et sans doute aussi, de débris siliceux amorphes comme l'opale ou les tests de diatomées.

β - Résultats d'ensemble (tableau II₃)

Les résultats de l'étude diffractométrique ont été utilisés d'une part en liaison avec l'étude écologique de la répartition des types de sols (lère partie) et, d'autre part, comme complément de l'étude cristallochimique des cinq profils types.

Aussi ne mentionnerons-nous ici que la nature des minéraux que nous avons rencontrés d'une façon générale dans les principaux types de sols étudiés. Ces minéraux sont d'ailleurs toujours à peu près les mêmes, seules changent les proportions du mélange.

L'estimation des proportions doit d'ailleurs être considérée sous toutes réserves, car de nombreuses raisons font que l'intensité des raies de rayons X n'est pas directement proportionnelle à la quantité du minéral étudié dans le mélange.

Le cas de l'halloysite est particulièrement net. A cause de sa faible cristallinité, de sa petite taille et de sa forme glomérulaire ou tubulaire, la raie basale de ce minéral est toujours assez faible par rapport aux autres dans les échantillons orientés. De plus, nous avons vu qu'une partie de l'halloysite pouvait avoir été éliminée au cours de la préparation.

Compte tenu de ces réserves, on trouvera dans le tabl. II₃ la composition moyenne des fractions inférieures à 2μ des principaux types de sols.

Les sols volcaniques ne semblent pas contenir d'espèce argileuse spécifique sauf, peut-être, l'halloysite glomérulaire, mais la présence de ce faciès minéral n'est pas révélée par les rayons X, mais par le microscope électronique.

La comparaison des sols types entre eux montre cependant quelques différences. Sur roche basaltique, quel que soit le type de sol, on trouve un mélange de minéraux 2/1 et 1/1 à peu près à égalité. Sur la rhyolite, on ne trouve, au départ, qu'un minéral 2/1 gonflant à l'éthylène glycol.

Si l'on suit maintenant l'évolution des phases argileuses de bas en haut des profils, on constate :

Tableau II₃.- Sols volcaniques types : Composition moyenne des fractions inférieures à 2 μ

	ANDOSOL TYPE	ANDOSOL BRUNIFIE	SOL PODZOLIQUE	SOL BRUN
Horizons A	Vermiculite Kaolinite Intergrade I - V Halloysite	Vermiculite = Intergrade V Kaolinite Halloysite Illite	Vermicul. = Int. M = Smectite Illite Kaolinite Halloysite	Kaolinite Illite Vermiculite Intergrade V
Horizons (B)	Vermiculite Kaolinite Intergrade I - V Halloysite	Vermiculite = Intergrade V Illite Halloysite = Kaolinite	Smectite Kaolinite Illite	Kaolinite Illite = Vermiculite Halloysite Intergrade V
Horizons BC	Halloysite Illite (raie 7-10 Å)	Illite Halloysite	Smectite	Kaolinite Illite Intergrade V

Types d'argile énumérés par ordre d'importance des raies.

- sur les andosols (basalte) : l'ouverture des feuillets de 10 ~ 14 Å, l'apparition de la kaolinite, la conservation de l'halloysite.

- sur le sol podzolique (rhyolite) : la "chloritisation" du minéral 2/1, qui devient moins gonflant vers le haut du profil.

- sur le sol brun (labradorite) : les minéraux 2/1 hérités sont plus abondants (chloritisation des hornblendes) ; l'illite subsiste dans tout le profil ; la kaolinite est dominante dans tout le profil.

Rappelons également que le sol brun de référence (sur diorite) contient aussi la même association de minéraux argileux à kaolinite abondante, bien que les argiles 2/1 héritées et transformées soient beaucoup plus abondantes à cause de la présence de biotite dans la roche-mère (DEJOU et al., 1974).

Interprétation - Discussion

L'andosolisation ne semble donc pas se distinguer par la nature des minéraux formés (sauf l'halloysite glomérulaire et l'imogolite), mais bien plutôt par le fait que les quantités d'argiles restent faibles.

Les paragénèses sont classiques ainsi que les évolutions dans les profils. Mais la quantité de minéraux phylliteux susceptibles d'évoluer dans le sol pour nourrir la phase argileuse par héritage et transformation est très faible. Ceci souligne l'importance de ces deux processus en climat tempéré.

Par contre, la nature des processus de néoformation est mieux indiquée. Comme nous l'avons vu à propos de l'étude statistique, il semble confirmé que les conditions de formation des minéraux 2/1 gonflants et des halloysites (surtout glomérulaires) sont voisines, comme l'avait déjà dit SIEFFERMANN en 1969. Pour nous, il s'agit d'une formation très précoce au sein même de la roche-mère dans les tout premiers stades de l'altération. Beaucoup d'arguments nous ont confirmé la validité de ce point de vue :

- aspect voilé des lames minces de roche
- présence de ces minéraux dès la base des profils
- liaisons des halloysites avec les composés humiques qui, nous le verrons, se sont avérés être les plus anciens.

Les altérations hydrothermales des roches volcaniques en smectites et halloysites sont d'ailleurs bien connues.

Le cas du minéral 2/1 formé à partir de la rhyolite est particulièrement intéressant, puisqu'il correspond à l'altération de la roche la plus siliceuse.

Nous avons également trouvé, sur une altérite vulcanogène du Cantal (sol n° 582, Giou), une montmorillonite ferrifère caractéristique, mais qui présente en microscopie électronique, un faciès bien différent des grands feuillets de l'argile d'origine rhyolitique.

Ces minéraux de néoformation très précoce hors du milieu sol sensu stricto, évoluent ensuite au cours de la pédogénèse en compagnie des minéraux hérités classiques.

La kaolinite peut aussi apparaître dans ces altérations, mais dans le cas des sols que nous avons étudiés, il semble bien qu'elle soit plus tardive et puisse se former dans le milieu désilicifiant qui, nous le verrons, caractérise ce type de pédogénèse.

La formation de l'imogolite peut être également attribuée à une phase plus tardive de la pédogénèse et s'opérer en milieu désilicifié.

La gibbsite n'a pas été observée par les rayons X. Toutefois, YOSHINAGA pense pouvoir en déceler la présence dans le sol andopodzolique du Puy de Dôme, d'après l'aspect des courbes d'A.T.D.

Tous ces résultats sont d'une part conformes aux descriptions classiques des phases argileuses des sols volcaniques que l'on peut trouver chez de nombreux auteurs (BESOAIN, 1969 ; MASUI et SHOJI, 1969 ; COLMET-DAAGE et al. 1972, WADA et AOMINE, 1973 ; QUANTIN, 1974).

Mais si la plupart des auteurs envisagent des "filiations" entre les différents minéraux observés, presque tous pensent que ces minéraux se forment dans un milieu mal précisé qui semble être la solution du sol. Pour nous, le milieu sol, et dans le cas des andosols c'est particulièrement net, est un milieu éminemment défavorable à la cristallogénèse des argiles. En effet, tant que les anions organiques de petite taille sont solubles dans la solution du sol, la cristallogénèse des argiles doit y être très difficile, de même que celle des oxydes de fer étudiés par SCHWERTMANN et al. (1968).

C'est sans doute ce qui explique la remarque de QUANTIN (1974) qui lie l'inhibition de la cristallogénèse à la permanence de l'humidité. En effet, dès qu'il se produit des dessiccations, il se produit bien sûr une concentration des solutions qui peut favoriser la cristallogénèse, mais il se produit aussi une insolubilisation des composés organiques et leur polymérisation. Une fois engagés au sein de grosses molécules relativement inertes, les anions organiques ne peuvent plus jouer alors ce rôle d'agent inhibiteur de la cristallogénèse. Par ailleurs, les atomes d'Al solidement liés aux molécules organiques n'ont pas la mobilité nécessaire pour pouvoir venir prendre leur place dans les réseaux. Ils ne pourront le faire qu'à la faveur de la dégradation biologique du groupement fonctionnel auquel ils sont liés.

L'action des anions organiques n'est évidemment pas le seul mécanisme d'inhibition de la cristallogénèse. D'autres sont en cours d'étude (NALOVIC et QUANTIN, 1972, SCHWERTMANN et TAYLOR, 1972).

2.3.- Conclusion

L'étude de la phase argileuse des andosols, si sommaire soit-elle, devrait être effectuée en vue de l'interprétation d'ensemble du processus d'andosolisation.

Après avoir surmonté les ~~grosses~~ difficultés pratiques grâce à l'emploi de la méthode ROUILLER-BURTIN mise au point au Centre de Pédologie biologique qui a permis d'obtenir des diagrammes de Rayons X de bonne qualité, nous avons pu effectuer en routine les déterminations nécessaires à l'étude statistique qui termine l'étude écologique.

Sur les profils types, nous avons en outre poussé les séparations jusqu'aux fractions ultra-fines, et nous avons également eu la chance de pouvoir comparer nos propres résultats à ceux que l'on obtient par la méthode la plus employée par les spécialistes japonais. Bien que cette dernière présente

l'avantage de respecter un élément important parmi les minéraux secondaires, l'imogolite, notre méthode s'avère beaucoup plus avantageuse à la fois pour la granulométrie et pour l'étude des minéraux phylliteux.

Grâce à ces résultats et à la comparaison des différents types de sols, nous avons pu émettre l'hypothèse d'une double origine des minéraux argileux des andosols:

- la formation précoce ou pédologique des minéraux 2/1 et de l'halloysite glomérulaire, ce qui est d'ailleurs conforme aux données de la littérature et à une observation récente (DIXON et al., 1974) d'halloysite glomérulaire au sein des verres vacuolaires.

- la formation tardive des minéraux hyposiliceux bien ordonnés, tels que la kaolinite ou la gibbsite, dans les solutions des sols lorsqu'elles sont hyposiliceuses, désaturées et pauvres en anions organiques hydrosolubles.

Ces deux hypothèses ne reposent pas sur la seule étude diffractométrique des argiles, mais sur l'ensemble de toutes les observations, analyses et expériences de ce travail.

Ce serait ce stock de silice amorphe excédentaire qui pourrait se dissoudre à la longue au cours du processus de désilicification différentielle par voie soluble. Mais il pourrait aussi alimenter des formes transitoires de silice insoluble, telles que les disques d'opale, les phytolites et les diatomées.

Nous pouvons enfin signaler une observation faite en milieu naturel, mais qui confirme parfaitement les observations expérimentales de TRICHET. Un échantillon d'obsidienne provenant d'un filon dans le Cantal comportait de petits vésicules remplis d'un produit d'altération jaunâtre qui s'est avéré être non pas de l'allophane, mais une smectite parfaitement cristallisée. Ce "cas de figure" correspond donc bien à la cristallisation immédiate de smectites à partir des billes de verre dans le cas des eaux chargées de CO_2 .

1.3.- Conclusion

Toutes ces observations nous conduisent à conclure que les verres ne semblent pas être une cause "nécessaire et suffisante à l'andosolisation" (TRICHET, 1969).

En effet, si on les définit cristallographiquement, les verres représentent finalement une part assez modeste des roches-mères même scoriacées. Cette part est relativement beaucoup plus faible que celle des amorphes par rapport au sol total.

D'après les données micromorphologiques et ultra-microscopiques, il ne semble pas que ces verres s'altèrent beaucoup plus vite que les microlites feldspathiques qui, rappelons-le, forment la plus grande masse des laves. Lorsque l'on peut l'observer directement, les verres naturels s'altèrent en smectites dans la nature comme au laboratoire, dans le cas des eaux chargées de CO_2 . Comme l'indique TRICHET lui-même, ce n'est que lorsque l'on emploie l'eau pure que l'entraînement mécanique des billes devient le mécanisme d'altération dominant par rapport aux dissolutions.

Or, dans les sols, au moins les andosols de climat tempéré, les solutions du sol sont très chargées en CO_2 et en anions organiques, et nous sommes très certainement dans le cas où, dès leur libération, les billes de verre peuvent être dissoutes.

Enfin, nous rappellerons aussi que les verres représentent, par rapport aux phénocristaux et aux microlites, un résidu siliceux de la différenciation magmatique. Ils ont souvent la composition du feldspath le plus acide représenté dans la roche, ou sont même encore plus siliceux (BROUSSE, 1960). Si l'on applique encore une fois les conditions des expériences de TRICHET se rapprochant le plus de celles des sols (eaux chargées de CO_2), de tels verres devraient s'altérer moins vite que des verres à composition d'anorthite.

De tels verres basiques, s'ils existent, doivent être très rares dans les appareils volcaniques aériens, car ils devraient correspondre à la solidification instantanée de l'ensemble de la roche.

Toutefois, ces considérations concordent très bien avec les observations de terrain qui nous ont montré que le chimisme de la roche et son état de division étaient des facteurs de l'andosolisation beaucoup plus importants que son état vitreux.

4

Enfin, nous trouvons dans le mécanisme de la formation des verres dans les roches, les bases d'une hypothèse de l'exsolution de la silice excédentaire par rapport aux formules des minéraux argileux qui peut contribuer à expliquer la désilicification différentielle par voie soluble (et/ou par entraînement de particules ?), ainsi que l'abondance des formes solides de silice amorphe dans les andosols.

2.-ARGILES

Nous avons vu, dans la première partie, comment nous sommes parvenus à effectuer de bonnes dispersions des argiles grâce à l'emploi des résines échangeuses d'ions, après élimination complète des amorphes et de la matière organique par le réactif oxalique et l'hypochlorite de sodium (ROUILLE et al., 1972-1974).

L'élimination, au départ, des ciments organominéraux nous conduit à effectuer une granulométrie des particules élémentaires en ayant éliminé tous les agrégats, et elle nous permet en outre l'étude diffractométrique de la totalité des argiles dans de bonnes conditions.

Les auteurs japonais, et tout particulièrement YOSHINAGA, ont suivi une démarche toute différente pour résoudre ce même problème. Ils effectuent seulement une oxydation, sans doute partielle, de la matière organique, par H₂O₂, parfois le traitement "déferrifiant" par le réactif citrate dithionite bicarbonate, et dispersent, soit à pH alcalin, soit à pH acide, le reste du sol, amorphes compris. Ils séparent ensuite les fractions supérieures et inférieures à 2 μ en assimilant généralement aux allophanes les fractions ultrafines (inférieures à 0,2 ou 0,1 μ) dispersables en milieu acide ou alcalin. L'imogolite est obtenue dans cette même fraction ultrafine dispersée en milieu acide seulement.

L'utilisation du réactif oxalique ayant été récemment recommandée par deux auteurs japonais (HIGASHI et IKEDA, 1974), les fractions inférieures à 2 μ traitées par ce réactif se sont révélées diversement riches en minéraux argileux cristallisés. Il reste donc le problème des pseudo-limons et des pseudo-sables qui sont en fait des agrégats qui comprennent encore des argiles qui sont ainsi soustraites à l'analyse minéralogique.

Grâce à la collaboration amicale de N.YOSHINAGA, nous pouvons présenter en parallèle les résultats obtenus par les deux démarches analytiques effectuées sur les mêmes échantillons de profils types. Ces résultats sont à peu près représentatifs de l'ensemble des profils prélevés dans le cadre de l'étude écologique et statistique dont nous avons rendu compte dans la première partie.

2.1.- Matériel et Méthodes

a) Echantillons étudiés

La comparaison porte sur quatre échantillons prélevés à la base des horizons A₁ des profils suivants :

- 1) Mercoeur, Chaîne des Puys : Andosol type (70-80) = 865₅
- 2) Marlieux, Cantal : Andosol brunifié (20-25) = 1236₂
- 3) Lusclade, Monts Dorés : Sol podzolique (25-35) = 1234₃
- 4) Olby, Chaîne des Puys : Sol brun (20-30) = 946₂

Sur les sols 1, 2 et 3, la fraction inférieure à 2 μ a été subdivisée en deux sous-fractions (2-0,4 et 0,4-0 μ) dans le cas de la méthode YOSHINAGA et en trois sous-fractions (2-0,6, 0,6-0,2 et 0,2-0 μ) dans le cas de la méthode avec prétraitement oxalique d'élimination des amorphes avant dispersion.

b) Méthodes*Méthode "ROUILLER-BURTIN"*

- Traitement acide oxalique oxalate NH_4 , pH 3,5
- Traitement HClONa
- Dispersion résine Na, pH 7
- Récupération des fractions inférieures à 2μ
- Rayons X fraction fine totale
- Ultracentrifugation : séparation des fraction 2- $0,6\mu$, $0,6-0,2\mu$ et $0,2-0\mu$
- Rayons X des sous-fractions

Méthode "YOSHINAGA"

- Traitement H_2O_2
- Dispersion à pH 4 (HCl)
- Centrifugation des fractions fines et ultra-fines (inférieures à 2μ et 2 à $0,4\mu - 0,4-0\mu$)
- Rayons X
- Traitement acide oxalique oxalate Na, pH 3,5
rapport sol/réactif : 1/200
- Centrifugation : 10 000 g
- Rayons X

Dans les deux cas, les argiles orientées ont été étudiées saturées Na ; quelques échantillons seulement ont été saturés K ou Mg pour des cas particuliers.

Dans les deux cas également, la distinction chlorite-kaolinite a été faite sur la base du test à l'hydrazine proposé par WADA et YAMADA (1968) et adapté aux analyses de routine (DIATTA, 1970). Rappelons que l'hydrazine permet de faire passer la raie principale des minéraux 1/1 de la famille des kaolinites de 7 à 10 Å alors que la raie 002 des chlorites reste stable.

Par contre, dans le cas des échantillons étudiés au Japon, le test de gonflement des minéraux 2/1 est effectué au glycérol, alors que nous avons ici utilisé le glycol.

Les analyses thermiques différentielles ont été effectuées dans l'air avec une vitesse de chauffage de 20° par minute.

Les examens au microscope électronique ont été effectués en transmission, soit sur grille ordinaire, soit sur grille perforée, qui permet de mieux discerner les "ponts" d'imogolite.

2.2.- Résultatsa) Granulométrie

Les résultats comparatifs sont rappelés dans le tableau II₁, surtout dans le but de faire ressortir l'abondance des pseudo-limons dans le cas où on ne procède pas à l'élimination des amorphes avant la dispersion.

Tableau II₁. - Comparaison des méthodes ROUILLER-BURTIN et YOSHINAGA : Granulométrie

	S.G. 2000-200 μ	S.F.+L.G. 200-20 μ	L.F. 20-2 μ	A. 2-0 μ	Amorphes	H ₂ O	M.O.	Total
Mercoeur	8,5	11,1	8,1	3	25	15	20	90,7
	<i>46,6</i>	<i>7,4</i>	<i>30,1</i>	<i>15,9</i>				<i>100</i>
Marlieux	2,8	13,6	19,8	8,7	24	6,3	13,6	88,8
	<i>26,9</i>	<i>0</i>	<i>39</i>	<i>34</i>				<i>99,9</i>
Lusclade	29	24	16,6	7,4	4	3	17	101
	<i>58,8</i>	<i>2,7</i>	<i>25,8</i>	<i>12,7</i>				<i>100</i>

Méthode ROUILLER-BURTIN : en caractères gras

Méthode YOSHINAGA : en caractères italiques

Il est bien évident que les deux méthodes conduisent à des résultats qui n'ont pas la même signification, car dans le second cas, les limons et les sables contiennent aussi une notable proportion d'éléments amorphes, et sans doute aussi de matière organique non oxydée par H₂O₂.

b) Rayons X

α - Comparaison des deux méthodes

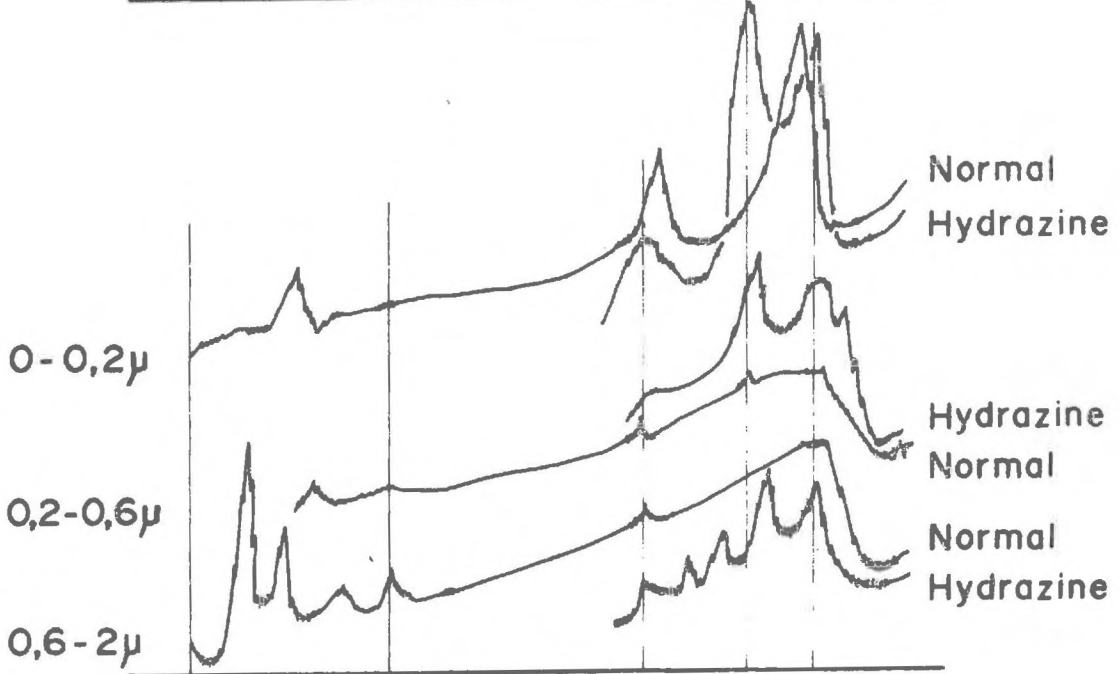
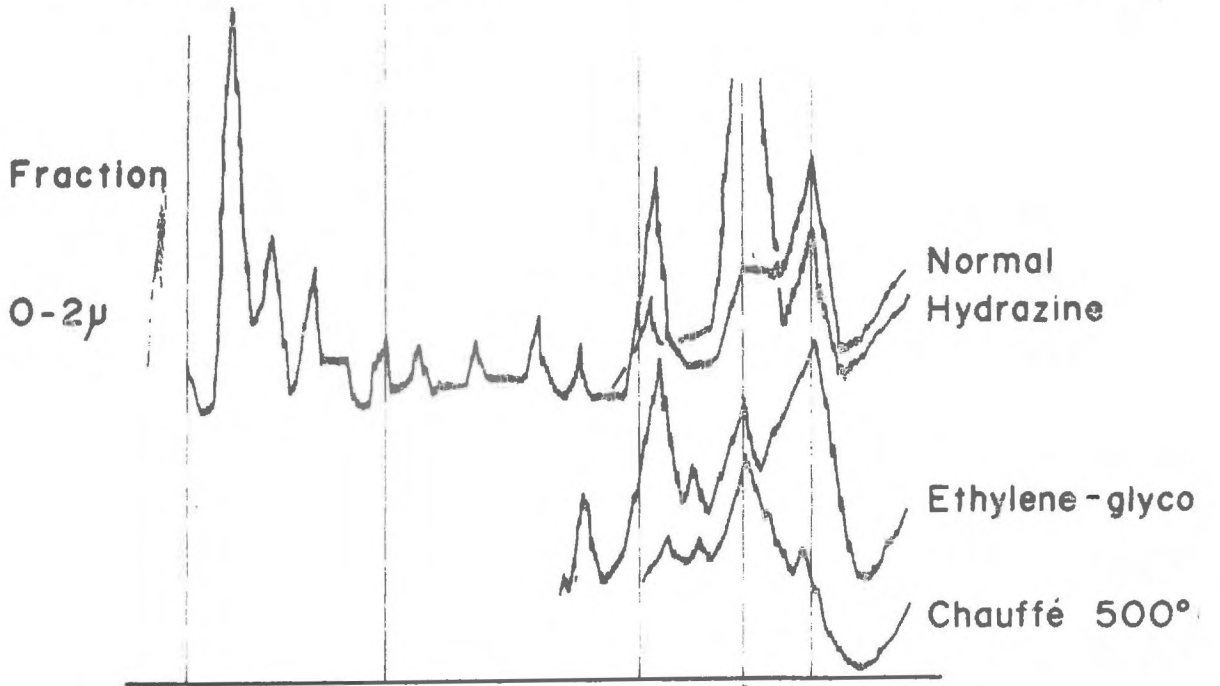
Dans la planche II₁, nous avons fait figurer, à titre d'exemple, les résultats obtenus par les deux méthodes sur l'andosol type du Mercoeur.

Méthode ROUILLER-BURTIN : Les trois diagrammes obtenus après séparation des trois fractions ultra-fines, sont bien différents. Dans la fraction la plus fine, nous avons des vermiculites et des intergrades vermiculitiques, peut-être des illites, et un mélange de minéraux 1/1 halloysite-kaolinite. Les diffractogrammes X des fractions moyennes sont moins nets, mais l'on distingue encore un ensemble vermiculitique et un ensemble kaolinique. La fraction la plus grossière n'est pas très différente, mais les pics de feldspaths y sont bien nets. Les raies entre 8 et 9 Å seraient peut-être attribuables à un peu d'imogolite ayant résisté au traitement oxalique.

Méthode YOSHINAGA : Les premiers diagrammes correspondent à l'aspect bien connu que donnent aux rayons X les mélanges d'argiles et d'amorphes. Même les raies de feldspath n'apparaissent pas. Après le traitement oxalique, les raies mal définies qui apparaissaient entre 7 et 10 Å, disparaissent complètement ; par contre, on voit des raies de feldspath bien nettes.

Le tableau II₂ résume les résultats obtenus sur les quatre sols comparés.

Prétraitement et granulométrie
Méthode "ROUILLER et al."



Méthode YOSHINAGA

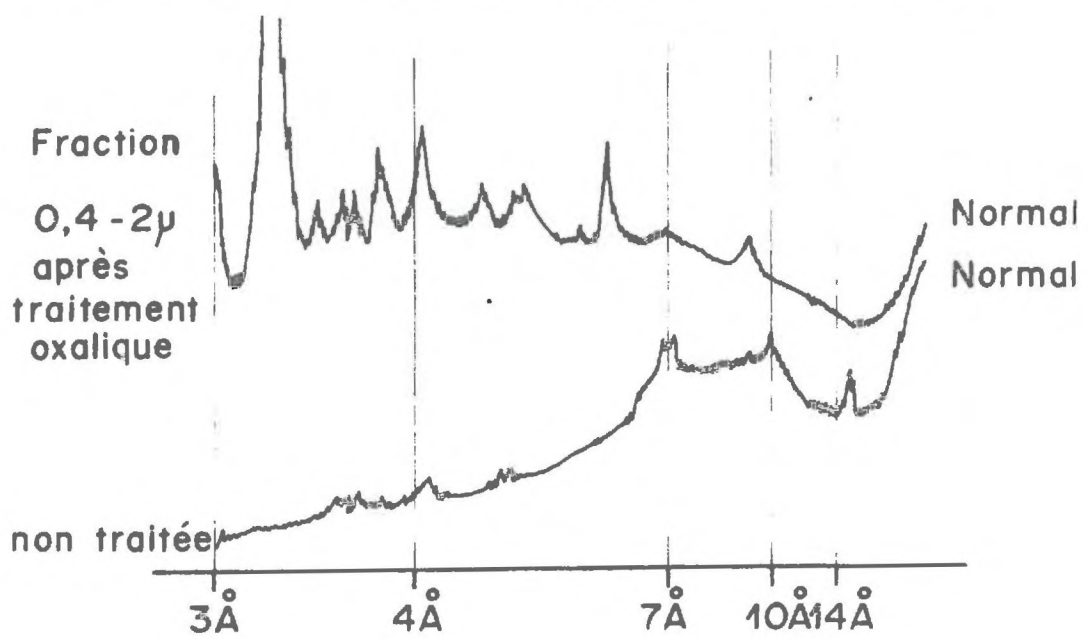


Tableau II₂. - Comparaison des méthodes YOSHINAGA et ROUILLER-BURTIN : RAYONS X

Méthode YOSHINAGA		0-0,4 μ		0,4-2 μ	
Méthode ROUILLER-BURTIN		0-0,2 μ	0,2-0,6 μ	0,6-2 μ	
Andosol Chaîne des Puys	(B)	Vermiculite - Kaolinite Halloysite - Illite <i>F e l d s p a t h</i>	Intergrade - Verm. Kaolinite - Illite	Intergrade - Verm. Feldspath <i>F e l d s p a t h</i>	
Andosol Cantal	A ₁	Intergrade - Verm. <i>Vermiculite - Kaolinite</i>	Intergrade - Verm. Halloysite - Kaolinite	Intergrade - Verm. Halloysite - Kaolinite <i>Vermiculite - Kaolinite</i>	
	(B)	Raie continue 7 à 14 Å	id.	id.	
Sol brun Chaîne des Puys		Kaolinite - Illite <i>Vermiculite - Kaolinite</i>	Kaolinite - Illite	Kaolinite - Illite <i>Vermiculite - Kaolinite</i>	
Sol podzolique Mont-Dore		Smectite Kaolinite <i>Vermiculite - Kaolinite</i>	Smectite Intergrade - Montm. Kaolinite	Intergrade - Montm. Kaolinite Illite Feldspath	

Interprétation

Pour nous, l'interprétation des différences observées est très simple. Dans le second protocole, la plus grande partie des argiles est encore "séquestrée" dans les pseudo-limons qui ne sont pas détruits. De plus, il est possible que lorsque l'on applique le traitement oxalique sur les fractions ultra-fines avec un rapport réactif/sol élevé, les argiles les plus fines soient dissoutes à la longue.

Le fait que nous observions, quant à nous, des fractions inférieures à $0,2\mu$ bien cristallisées par opposition aux fractions plus grossières, peut s'expliquer de deux façons : d'une part, la majorité des argiles est néoformée même si, comme nous le verrons, cette néoformation se produit au sein même de la roche dans une phase très précoce de l'altération ; d'autre part, les rapports silice/alumine de la fraction argileuse sont anormalement élevés. Ceci s'explique en partie par la présence de feldspaths et sans doute aussi, de débris siliceux amorphes comme l'opale ou les tests de diatomées.

β - Résultats d'ensemble (tableau II₃)

Les résultats de l'étude diffractométrique ont été utilisés d'une part en liaison avec l'étude écologique de la répartition des types de sols (lère partie) et, d'autre part, comme complément de l'étude cristallochimique des cinq profils types.

Aussi ne mentionnerons-nous ici que la nature des minéraux que nous avons rencontrés d'une façon générale dans les principaux types de sols étudiés. Ces minéraux sont d'ailleurs toujours à peu près les mêmes, seules changent les proportions du mélange.

L'estimation des proportions doit d'ailleurs être considérée sous toutes réserves, car de nombreuses raisons font que l'intensité des raies de rayons X n'est pas directement proportionnelle à la quantité du minéral étudié dans le mélange.

Le cas de l'halloysite est particulièrement net. A cause de sa faible cristallinité, de sa petite taille et de sa forme glomérulaire ou tubulaire, la raie basale de ce minéral est toujours assez faible par rapport aux autres dans les échantillons orientés. De plus, nous avons vu qu'une partie de l'halloysite pouvait avoir été éliminée au cours de la préparation.

Compte tenu de ces réserves, on trouvera dans le tabl. II₃ la composition moyenne des fractions inférieures à 2μ des principaux types de sols.

Les sols volcaniques ne semblent pas contenir d'espèce argileuse spécifique sauf, peut-être, l'halloysite glomérulaire, mais la présence de ce faciès minéral n'est pas révélée par les rayons X, mais par le microscope électronique.

La comparaison des sols types entre eux montre cependant quelques différences. Sur roche basaltique, quel que soit le type de sol, on trouve un mélange de minéraux 2/1 et 1/1 à peu près à égalité. Sur la rhyolite, on ne trouve, au départ, qu'un minéral 2/1 gonflant à l'éthylène glycol.

Si l'on suit maintenant l'évolution des phases argileuses de bas en haut des profils, on constate :

Tableau II₃.- Sols volcaniques types : Composition moyenne des fractions inférieures à 2 μ

	ANDOSOL TYPE	ANDOSOL BRUNIFIE	SOL PODZOLIQUE	SOL BRUN
Horizons A	Vermiculite Kaolinite Intergrade I - V Halloysite	Vermiculite = Intergrade V Kaolinite Halloysite Illite	Vermicul. = Int. M = Smectite Illite Kaolinite Halloysite	Kaolinite Illite Vermiculite Intergrade V
Horizons (B)	Vermiculite Kaolinite Intergrade I - V Halloysite	Vermiculite = Intergrade V Illite Halloysite = Kaolinite	Smectite Kaolinite Illite	Kaolinite Illite = Vermiculite Halloysite Intergrade V
Horizons BC	Halloysite Illite (raie 7-10 Å)	Illite Halloysite	Smectite	Kaolinite Illite Intergrade V

Types d'argile énumérés par ordre d'importance des raies.

- sur les andosols (basalte) : l'ouverture des feuillets de 10 - 14 Å, l'apparition de la kaolinite, la conservation de l'halloysite.

- sur le sol podzolique (rhyolite) : la "chloritisation" du minéral 2/1, qui devient moins gonflant vers le haut du profil.

- sur le sol brun (labradorite) : les minéraux 2/1 hérités sont plus abondants (chloritisation des hornblendes) ; l'illite subsiste dans tout le profil ; la kaolinite est dominante dans tout le profil.

Rappelons également que le sol brun de référence (sur diorite) contient aussi la même association de minéraux argileux à kaolinite abondante, bien que les argiles 2/1 héritées et transformées soient beaucoup plus abondantes à cause de la présence de biotite dans la roche-mère (DEJOU et al., 1974).

Interprétation - Discussion

L'andosolisation ne semble donc pas se distinguer par la nature des minéraux formés (sauf l'halloysite glomérulaire et l'imogolite), mais bien plutôt par le fait que les quantités d'argiles restent faibles.

Les paragénèses sont classiques ainsi que les évolutions dans les profils. Mais la quantité de minéraux phylliteux susceptibles d'évoluer dans le sol pour nourrir la phase argileuse par héritage et transformation est très faible. Ceci souligne l'importance de ces deux processus en climat tempéré.

Par contre, la nature des processus de néoformation est mieux indiquée. Comme nous l'avons vu à propos de l'étude statistique, il semble confirmé que les conditions de formation des minéraux 2/1 gonflants et des halloysites (surtout glomérulaires) sont voisines, comme l'avait déjà dit SIEFFERMANN en 1969. Pour nous, il s'agit d'une formation très précoce au sein même de la roche-mère dans les tout premiers stades de l'altération. Beaucoup d'arguments nous ont confirmé la validité de ce point de vue :

- aspect voilé des lames minces de roche
- présence de ces minéraux dès la base des profils
- liaisons des halloysites avec les composés humiques qui, nous le verrons, se sont avérés être les plus anciens.

Les altérations hydrothermales des roches volcaniques en smectites et halloysites sont d'ailleurs bien connues.

Le cas du minéral 2/1 formé à partir de la rhyolite est particulièrement intéressant, puisqu'il correspond à l'altération de la roche la plus siliceuse.

Nous avons également trouvé, sur une altérite vulcanogène du Cantal (sol n° 582, Giou), une montmorillonite ferrifère caractéristique, mais qui présente en microscopie électronique, un faciès bien différent des grands feuillets de l'argile d'origine rhyolitique.

Ces minéraux de néoformation très précoce hors du milieu sol sensu stricto, évoluent ensuite au cours de la pédogénèse en compagnie des minéraux hérités classiques.

La kaolinite peut aussi apparaître dans ces altérations, mais dans le cas des sols que nous avons étudiés, il semble bien qu'elle soit plus tardive et puisse se former dans le milieu désilicifiant qui, nous le verrons, caractérise ce type de pédogénèse.

La formation de l'imogolite peut être également attribuée à une phase plus tardive de la pédogénèse et s'opérer en milieu désilicifié.

La gibbsite n'a pas été observée par les rayons X. Toutefois, YOSHINAGA pense pouvoir en déceler la présence dans le sol andopodzolique du Puy de Dôme, d'après l'aspect des courbes d'A.T.D.

Tous ces résultats sont d'une part conformes aux descriptions classiques des phases argileuses des sols volcaniques que l'on peut trouver chez de nombreux auteurs (BESOAIN, 1969 ; MASUI et SHOJI, 1969 ; COLMET-DAAGE et al. 1972, WADA et AOMINE, 1973 ; QUANTIN, 1974).

Mais si la plupart des auteurs envisagent des "filiations" entre les différents minéraux observés, presque tous pensent que ces minéraux se forment dans un milieu mal précisé qui semble être la solution du sol. Pour nous, le milieu sol, et dans le cas des andosols c'est particulièrement net, est un milieu éminemment défavorable à la cristallogénèse des argiles. En effet, tant que les anions organiques de petite taille sont solubles dans la solution du sol, la cristallogénèse des argiles doit y être très difficile, de même que celle des oxydes de fer étudiés par SCHWERTMANN et al. (1968).

C'est sans doute ce qui explique la remarque de QUANTIN (1974) qui lie l'inhibition de la cristallogénèse à la permanence de l'humidité. En effet, dès qu'il se produit des dessiccations, il se produit bien sûr une concentration des solutions qui peut favoriser la cristallogénèse, mais il se produit aussi une insolubilisation des composés organiques et leur polymérisation. Une fois engagés au sein de grosses molécules relativement inertes, les anions organiques ne peuvent plus jouer alors ce rôle d'agent inhibiteur de la cristallogénèse. Par ailleurs, les atomes d'Al solidement liés aux molécules organiques n'ont pas la mobilité nécessaire pour pouvoir venir prendre leur place dans les réseaux. Ils ne pourront le faire qu'à la faveur de la dégradation biologique du groupement fonctionnel auquel ils sont liés.

L'action des anions organiques n'est évidemment pas le seul mécanisme d'inhibition de la cristallogénèse. D'autres sont en cours d'étude (NALOVIC et QUANTIN, 1972, SCHWERTMANN et TAYLOR, 1972).

2.3.- Conclusion

L'étude de la phase argileuse des andosols, si sommaire soit-elle, devrait être effectuée en vue de l'interprétation d'ensemble du processus d'andosolisation.

Après avoir surmonté les ~~grosses~~ difficultés pratiques grâce à l'emploi de la méthode ROUILLER-BURTIN mise au point au Centre de Pédologie biologique qui a permis d'obtenir des diagrammes de Rayons X de bonne qualité, nous avons pu effectuer en routine les déterminations nécessaires à l'étude statistique qui termine l'étude écologique.

Sur les profils types, nous avons en outre poussé les séparations jusqu'aux fractions ultra-fines, et nous avons également eu la chance de pouvoir comparer nos propres résultats à ceux que l'on obtient par la méthode la plus employée par les spécialistes japonais. Bien que cette dernière présente

l'avantage de respecter un élément important parmi les minéraux secondaires, l'imogolite, notre méthode s'avère beaucoup plus avantageuse à la fois pour la granulométrie et pour l'étude des minéraux phylliteux.

Grâce à ces résultats et à la comparaison des différents types de sols, nous avons pu émettre l'hypothèse d'une double origine des minéraux argileux des andosols:

- la formation précoce ou pédologique des minéraux 2/1 et de l'hallowaysite glomérulaire, ce qui est d'ailleurs conforme aux données de la littérature et à une observation récente (DIXON et al., 1974) d'hallowaysite glomérulaire au sein des verres vacuolaires.

- la formation tardive des minéraux hyposiliceux bien ordonnés, tels que la kaolinite ou la gibbsite, dans les solutions des sols lorsqu'elles sont hyposiliceuses, désaturées et pauvres en anions organiques hydrosolubles.

Ces deux hypothèses ne reposent pas sur la seule étude diffractométrique des argiles, mais sur l'ensemble de toutes les observations, analyses et expériences de ce travail.

3.- AMORPHES ET ALLOPHANE

Comme nous l'avons annoncé dans la première partie à propos de la définition des andosols, l'étude critique de la méthode d'estimation quantitative des amorphes était une démarche indispensable aussi bien pour la recherche de critères objectifs de classification que pour l'interprétation des mécanismes de l'andosolisation.

L'ensemble "Amorphes-Allophane" est un constituant essentiel des andosols et a fait l'objet d'un grand nombre de travaux. Pour situer le but de notre travail sur ce point, nous rappellerons les résultats de certains de ces travaux, après avoir précisé quelques notions importantes.

L'état amorphe correspond théoriquement à l'absence de toute périodicité dans l'arrangement des atomes. Dans la pratique, la présence d'un arrangement périodique est révélée par la diffraction de rayonnements appropriés. Cependant, on rencontre fréquemment des mélanges de minéraux qui ne donnent aucune raie de diffraction X et à partir desquels on obtient pourtant des diagrammes de points bien nets au microscope électronique. L'absence de diffraction aux rayons X pouvant être due à bien d'autres causes qu'à l'état amorphe (par exemple trop petite taille des particules cristallines enrobées ou mal orientées), la définition pratique de l'état amorphe serait mieux fondée sur les essais de diffraction électronique et sur l'allure des spectres infra-rouges (COLMET DAAGE et al., 1973 ; SEGALEN, 1973 ; QUANTIN, 1974 ; LAMOUREUX et QUANTIN, 1973).

Avant la mise au point récente de SEGALEN (1973), MITCHELL et al. (1964) avaient passé en revue toutes les catégories d'hydroxydes et leurs diverses combinaisons avec la silice. La silice libre à l'état colloïdal, plus ou moins déshydratée, existe aussi en quantités parfois importante, mais difficile à doser (SHOJI et MASUI, 1969).

L'allophane proprement dite serait un alumino-silicate amorphe dont certains auteurs ont cherché à établir la formule (FURKERT et FIELDES, 1968 ; RUSSEL, 1969 ; WADA, 1967 ; IIMURA, 1969 ; LAI et SWINDALE, 1969 ; UDAGAWA et al., 1969) sur la base des valeurs des rapports silice/alumine et des teneurs en eau. L'étude de ce "corps" un peu hypothétique est importante, car c'est à sa présence qu'ont été attribuées les propriétés particulières des andosols. Certains en ont tenté l'étude directe après élimination de la matière organique et des hydroxydes de fer et d'aluminium, dispersion alcaline et isolement de la fraction ultrafine ($< 0,2 \mu$). C'est la méthode préconisée dès 1962 par YOSHINAGA et adoptée ensuite par beaucoup d'auteurs japonais.

D'autres ont tenté, par la voie des synthèses, de connaître les allophanes en étudiant les gels artificiels silico-alumineux utilisés dans l'industrie comme catalyseurs, après que les travaux des pédologues néo-zélandais aient permis de faire un rapprochement entre ces gels et les produits amorphes des sols (BIRREL, 1962 ; travaux de FIELDES et al., cités dans FURKERT et FIELDES, 1968). L'importance de ces travaux sur les gels silico-alumineux,

menés surtout en Belgique (FRIPIAT, 1964), a été soulignée en 1971 par DE VILLIERS. D'après cet auteur, une fois l'analogie établie et admise par les pédologues, le modèle "allophane" que nous rappellerons dans la discussion, n'a jamais été remis en question et a servi de thème à de nombreux travaux : ainsi ce modèle a-t-il joué le rôle de "paradigme". Dans une étude récente, QUANTIN (1974) tend à en nuancer la simplicité.

Beaucoup d'auteurs, enfin, n'ont cherché qu'à faire globalement l'estimation quantitative de l'ensemble "amorphes-allophane" pour la caractérisation des andosols.

Pour cela, les uns ont tenté une évaluation indirecte par la mesure d'un paramètre physique dont la valeur était en principe liée à la teneur en amorphes. C'est le cas de la méthode " Δ C.E.C." (charges variables en fonction du pH) (AOMINE et JACKSON, 1959 ; COUTINET, 1967), ou des mesures de rétention de l'eau (COLMET DAAGE, 1967), indices de plasticité (BONFILS et MOINEREAU, 1971; WARKENTIN et MAEDA, 1974), surface spécifique (BIRREL, 1962, 1966 ; SIEFFERMANN, 1969), et enfin, les mesures employées en minéralogie des argiles (A.T.D., A.T.P., Diffraction aux Rayons X et spectrographie I.R.).

En général, ces mesures indirectes sont assez peu concordantes (WARKENTIN, 1974), ce qui témoigne du fait qu'elles sont effectuées sur des mélanges complexes, chacune des propriétés mesurées étant liée plus ou moins étroitement à l'un ou l'autre constituant du mélange.

C'est pourquoi les méthodes d'estimation quantitative les plus employées sont les *dissolutions différentielles*. Leur principe est toujours basé sur la plus grande solubilité des produits amorphes par rapport à celle des minéraux cristallisés. La réalisation pratique est effectuée, soit sous forme d'extractions successives, soit en une seule extraction avec un rapport sol/réactif très bas, de l'ordre de 1/100, dans les méthodes fréquemment utilisées de MEHRA et JACKSON (1960) ou HASHIMOTO et JACKSON (1960), et WADA *et al.* (1972).

Pour notre part, nous n'avons pas cherché à faire des recherches de type minéralogique ou cristallographique sur la nature, la structure et les propriétés des allophanes. Par contre, en confrontant tous nos résultats, nous pourrions proposer une nouvelle façon d'envisager la constitution de la phase organominérale amorphe.

En premier lieu, notre travail consistait à :

- *normaliser les méthodes employées pour la caractérisation des andosols, aussi bien sur le terrain (test au fluorure de Na, HETIER, 1969) qu'au laboratoire (dissolutions différentielles par le réactif oxalate-dithionite, HETIER et JEANROY, 1973) ;*

- *intégrer les résultats obtenus dans l'ensemble des connaissances acquises, en les comparant à ceux auxquels on parvient par deux autres méthodes de dissolution différentielle : méthode SEGALIN (HCl + soude), méthode YOSHINAGA (citrate dithionite bicarbonate + dispersion) ;*

- *rapprocher ces résultats des connaissances acquises au cours de l'étude des complexes organo-minéraux et des observations ultra-microscopiques qui font l'objet des deuxième et troisième parties de ce chapitre.*

3.1.- Le test au fluorure de sodium (FNa)

Le test FNa mis au point par FIELDES et PERROT (1966) a fait l'objet de trois études critiques à peu près simultanées (HETIER, 1969 ; BRYDON et DAY, 1969 ; BRACEWELL et al., 1970).

Des deux premières, nous retiendrons que l'aluminium peut réagir avec le fluorure de sodium pour donner un complexe fluo-aluminate toutes les fois qu'il est engagé dans une combinaison moins stable que ce complexe. Cette première réaction de complexation intervient le plus souvent (HUANG et JACKSON, 1965) et elle a lieu avec l'aluminium échangeable, les hydroxydes d'Al et même de fer, certains complexes organo-minéraux, des combinaisons alumino-siliciques peu stables telles que l'allophane et même l'hallowite.

Cette réaction n'est donc pas spécifique des allophanes. C'est aussi le point de vue de BRACEWELL, qui pense que le test FNa doit être utilisé comme indice de la présence, dans tous les types de sols, de matériaux faiblement ordonnés.

En plus de la réaction rapide de complexation, intervient une deuxième réaction, liée à l'adsorption des ions F^- sur les sites Al IV accompagnée d'une augmentation correspondante des ions OH^- dans le milieu, selon le processus invoqué par SAMSON (1952), ROMO et ROY (1957), BOWER et HATCHER (1967). En exprimant le nombre d' OH^- libérés en 25 minutes en fonction de la densité de charge à la surface des argiles ou des gels utilisés, BRACEWELL fait apparaître la plus grande réactivité des allophanes et des gels allophaniques (Al/Al + Si = 30 %) par rapport aux autres produits amorphes des sols.

Signalons enfin la faible réactivité de certains horizons organiques de surface, due au pouvoir tampon de la matière organique.

Compte tenu de tous ces éléments, nous pensons que le test FNa doit être considéré à deux niveaux :

Au niveau du test de terrain, la réaction doit être observée au bout d'un temps très court (environ 40 secondes) et indique la présence d'aluminium amorphe en quantité appréciable, quelle que soit sa forme ou son origine. Ce test est alors utile pour affiner le diagnostic des sols à évolution intermédiaire entre la brunification et l'andosolisation, ou entre la brunification et la podzolisation.

Au niveau du test de laboratoire, le test doit être effectué sur un temps assez long (30 minutes au moins) et le résultat peut prendre alors une valeur de détermination qualitative de l'état de l'aluminium dans le matériau, si on l'exprime en fonction de la densité des charges à la surface de ce matériau.

Dans ces conditions, et grâce à l'expérience maintenant acquise, il serait sans doute utile de redonner à ce test l'importance qu'il a quelque peu perdue à cause de son imprécision.

3.2.- Les dissolutions différentielles

Nous avons tout d'abord cherché à préciser le sens des résultats obtenus par l'emploi du réactif oxalate-dithionite, en les comparant à l'action de la soude 0,5 N à la même température (HETIER et JEANROY, 1973). Cette étude reposait sur des comparaisons multiples des courbes cumulatives d'extractions répétées par les deux réactifs utilisés successivement, ou en alternance, sur des minéraux et des sols types.

Ayant ainsi précisé les limites de l'interprétation des dissolutions différentielles par la méthode utilisée au Centre de Pédologie biologique (méthode issue de l'étude du "réactif combiné", DUCHAUFOR et SOUCHIER, 1966a), nous pouvons la comparer, à propos du profil de l'andosol type de Mercoeur, à la méthode "HCl + soude" classique (SEGALEN, 1968) ou modifiée (LAMOUREUX et QUANTIN, 1973).

Enfin, nous avons aussi testé, sur l'horizon (B) de ce même sol, l'effet du réactif citrate dithionite bicarbonate (MEHRA et JACKSON, 1960) préconisé dès 1962 par YOSHINAGA comme méthode de dissolution sélective des hydroxydes de fer et d'aluminium, préalablement à la dispersion et à l'isolement des allophanes proprement dites.

Nous rapprochons aussi ces résultats des dosages de Fe, Al, Si effectués dans la soude 0,1 N à froid, réactif utilisé pour l'extraction des composés humiques.

a) Matériel et Méthodes

- Echantillons utilisés

Minéraux types : I. Illite ; II. Montmorillonite ; III. Kaolinite ; IV. Halloysite (standard clay Ward's mineral Establishment Rochester) ; V. Vermiculite d'un sol brun des Vosges (Horodberg n° 157) ; VI. Olivine extraite d'un basalte du Puy de Dôme.

Sols et roches-mères :

VIII. Andosol tempéré sur scorie basaltique (865), horizons A, (B) et C (Chaîne des Puys, Mercoeur) ; IX. Andosol tempéré sur ankaramite (589), horizons B et C (Marlieux, Cantal) ; X. Sol fersiallitique à halloysite, horizon 7³ (Coirons P 4) ; XI. Sol brun sur basalte (724), horizon B/C (Agut, Cantal) ; XII. Sol brun sur granite (211), horizon A₁ (Champs des Genêts, Vosges) ;

- Méthodes

Extractions successives par le réactif oxalate-dithionite et la soude 0,5 N

Réactifs : tampon acide oxalique - oxalate d'ammonium à pH 3,2 :
33 ml + 1 g de dithionite de sodium, pour chaque extraction.
Soude 0,5 N : 25 ml pour chaque extraction.

Température : 60°C ; Temps d'extraction : 20 minutes.

Prise d'essai : Andosols 0,5 g ; autres sols : 1 g.

Protocole : N°1 - 5 extractions oxalate-dithionite (O.D.) suivies de 5 extractions soude.

* Echantillon fourni par J. MOINEREAU (S.E.S. Montpellier)

- N° 2 - 5 extractions soude suivies de 5 O.D.
 N° 3 - Soude et O.D. alternées.
 N° 4 - Tampon oxalique seul (comparaison sur un échantillon).

Dosage : Fe, Al et Si dans les liqueurs d'extraction par absorption atomique (JEANROY, 1967).

Extraction HCl + Soude*

Trois horizons de l'andosol type du Mercoeur ont été soumis aux extractions alternées par HCl 8 N (30' à 20°C) et par la soude 0,5 N (5' à 60°C) d'une part, et par les mêmes réactifs plus dilués (4 N et 0,1 N) dans les mêmes conditions.

Extraction citrate dithionite bicarbonate (C.D.B.)

A titre de comparaison, l'horizon (B) du même sol a été traité selon le protocole utilisé par YOSHINAGA et AOMINE (1962) comme traitement préalable à la dispersion et à l'isolement des allophanes et de l'imogolite.

Réactif : Citrate Na 0,3 M + dithionite Na 2g + CO₃HNa M 1/8 en volume.

Temps : 20 minutes.

Température : 60°.

Rapport sol/réactif : 1g/70ml de réactif combiné.

b) Résultats

Tous les résultats sont reportés sur des graphiques dont les courbes cumulatives représentent les quantités d'éléments extraits en %° de la terre fine séchée à 60° et tamisée à 2 mm.

Le principe d'interprétation est théoriquement le suivant (SEGALEN, 1968) :

- lorsqu'il y a seulement *dissolution*, les courbes présentent une rupture de pente bien nette avec un palier subhorizontal.

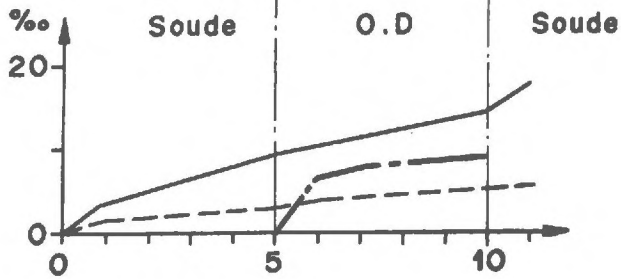
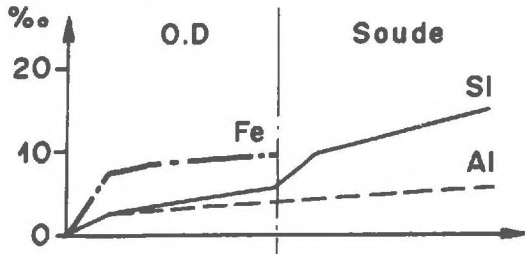
- lorsqu'il y a seulement *attaque* des minéraux insolubles, les courbes se rapprochent d'une droite passant par l'origine, de pente variable selon la vitesse de l'attaque.

Dans la réalité, il y a toujours combinaison des deux types de mise en solution. Aussi, lorsque le palier est bien net et rapidement atteint, on peut considérer que l'ordonnée du troisième point est une bonne approximation de la teneur en élément amorphe (cas des andosols et des podzols avec la méthode O.D.). Par contre, lorsque l'extraction est très progressive et que les courbes ne présentent pas de palier bien net, il semble préférable de prendre comme teneur, l'ordonnée à l'origine de la deuxième partie rectiligne de la courbe.

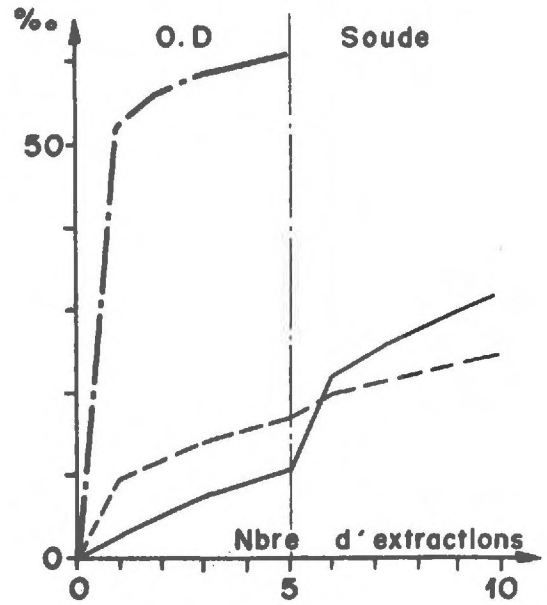
* Analyse effectuée aux Services Scientifiques Centraux de l'O.R.S.T.O.M. à Bondy, grâce à l'obligeance de P. QUANTIN.

PLANCHE II₂ - MINÉRAUX TYPES

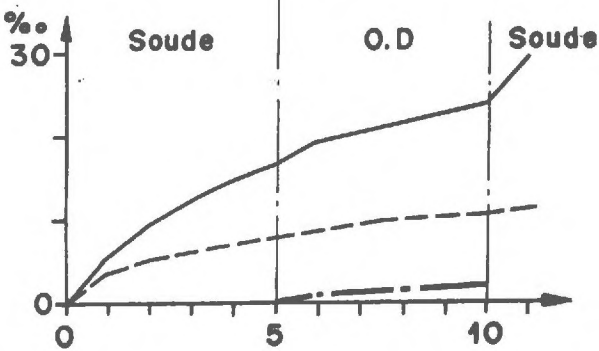
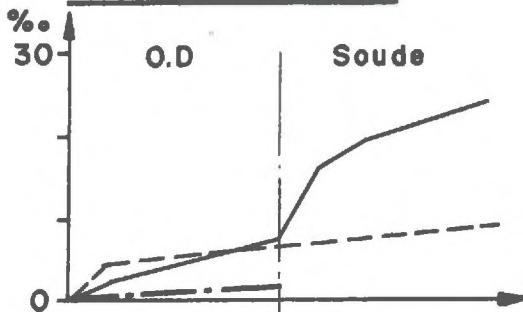
ILLITE



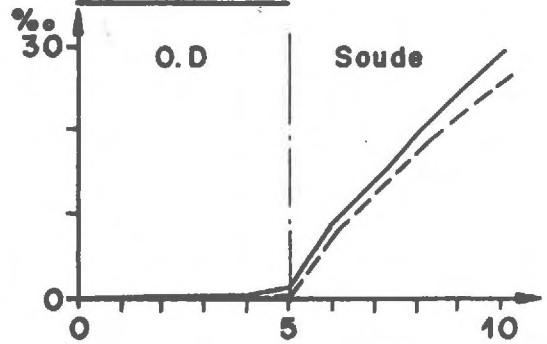
VERMICULITE



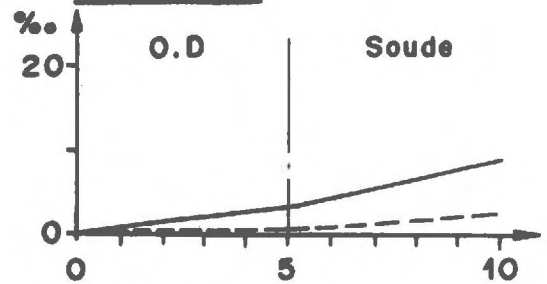
MONTMORILLONITE



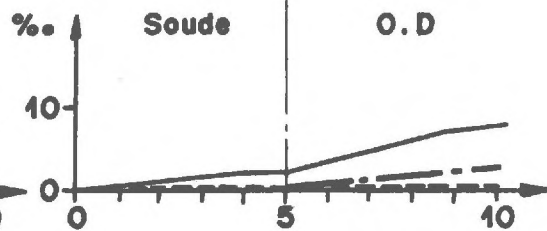
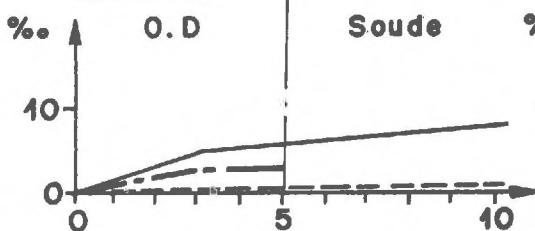
HALLOYSITE



KAOLINITE



OLIVINE



Ce principe d'interprétation a été récemment discuté par LAMOUREUX et QUANTIN (1973) qui montrent que dans le cas de courbes à profil complexe, l'interprétation doit être conduite avec une grande prudence.

- Réactif oxalique et soude 0,5 N

Minéraux types (Planche II₂)

Tous les minéraux argileux sont attaqués par la soude de façon appréciable, la silice étant mieux extraite que l'alumine, sauf dans le cas de l'halloysite (et de la vermiculite du sol brun) qui est fortement attaquée par la soude, mais pas du tout, nous l'avons vérifié, par le bicarbonate de sodium à chaud.

Par contre, le réactif O.D. ne semble attaquer les réseaux silicatés que lorsqu'ils contiennent du fer (illite et vermiculite). Cette dernière observation est également valable pour l'olivine.

Sols types (Planche II₃)

Andosols (Fig. 1 et 2) : dans le cas des andosols typiques (échantillon de référence du Cameroun et andosol de la Chaîne des Puys (Mercoeur)), l'alumine et la silice sont également dissoutes par le premier réactif employé, soude et réactif oxalique*, les courbes étant du type "dissolution", sans attaque. C'est pourquoi nous n'avons figuré que les courbes correspondant au protocole n° 1 (O.D. suivi de soude**). Dans le cas de l'horizon C, la soude libère une petite quantité supplémentaire de silice.

Notons aussi que, par rapport à la roche-mère, la quantité de silice extraite est trois fois plus forte en (B) et deux fois en A, alors que l'on trouve cinq à six fois plus d'alumine libre aussi bien en (B) qu'en A.

Le cas de l'andosol brunifié du Cantal est différent à deux points de vue : l'abondance du fer libre dans la roche-mère est due à la préaltération glaciaire. Une partie de la silice extractible est sans doute liée au fer, car dans le protocole 2 (soude suivie de O.D.), la mise en solution du fer dans O.D. est accompagnée d'une reprise de la dissolution de silice.

A titre de comparaison, les sols non andiques (Figure 4) soumis au même traitement, donnent des courbes montrant que, même si l'on tient compte de l'action trop énergique du dithionite sur le fer cristallisé, vraisemblablement, la cristallisation du fer progresse moins vite que celle des argiles au cours de la brunification. C'est sans doute pourquoi l'aspect des courbes d'extraction de la silice et de l'alumine dans les sols bruns est bien différent des andosols et correspond à une attaque progressive des argiles.

Rappelons que dans les podzols, les quantités de Fe, Si, Al dissous sont très faibles, mais l'extraction est immédiate.

Dans le tabl. II₄, nous avons reporté les valeurs du rapport Si/Al global dans les extractions par la soude et par le réactif O.D., ainsi que

* Le réactif oxalique seul, sans dithionite, extrait autant de silice et d'alumine et à peine moins de fer que le réactif combiné oxalate-dithionite (Figure 3).

** Dans la publication HETIER et JEANROY (1973), une erreur matérielle doit être rectifiée : les valeurs de Fe sont à multiplier par 2 pour l'andosol VIII Chaîne des Puys.

ANDOSOL-Mercœur (865) Ch. des Puys

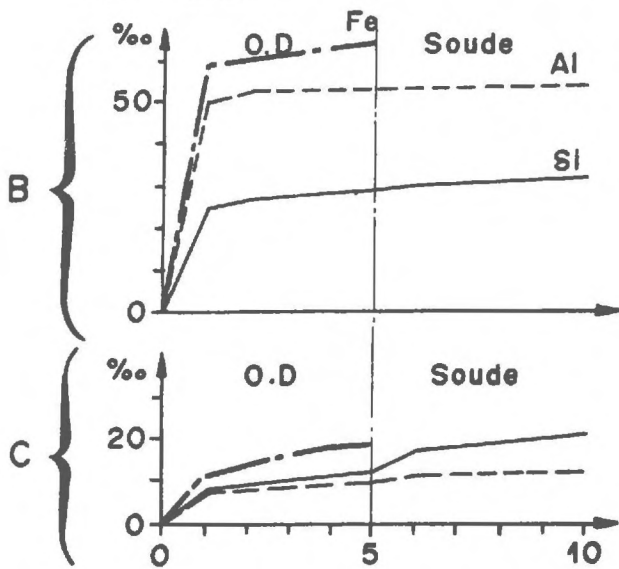


Figure 1

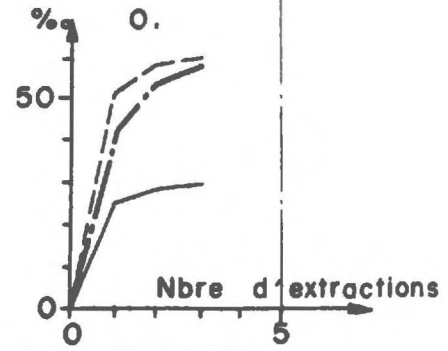


Figure 3

ANDOSOL- Marlieux (1236) Cantal

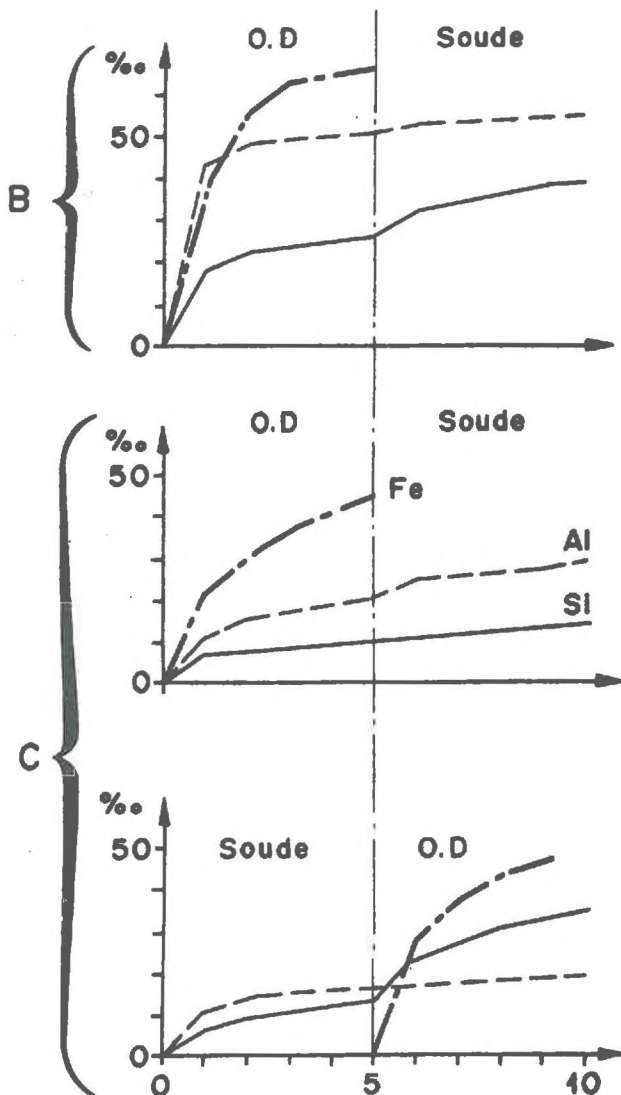
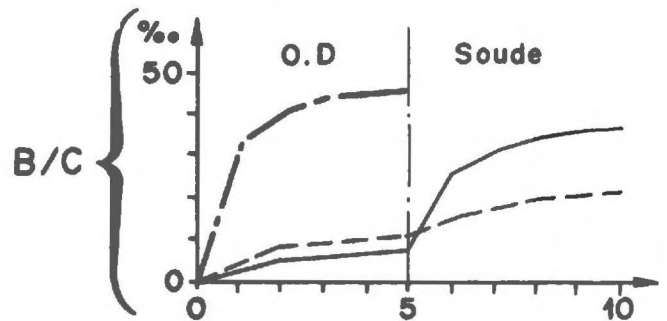
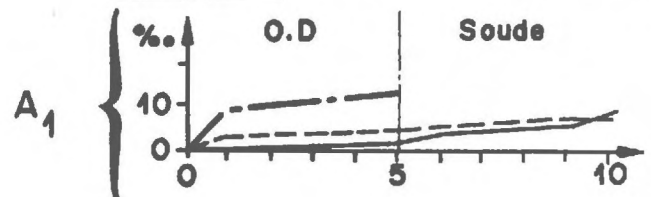


Figure 2

SOL BRUN sur basalte - Agut (724)



SOL BRUN sur granite - Horodberg



**SOL FERSIALLITIQUE a halloysite
Profil P4**

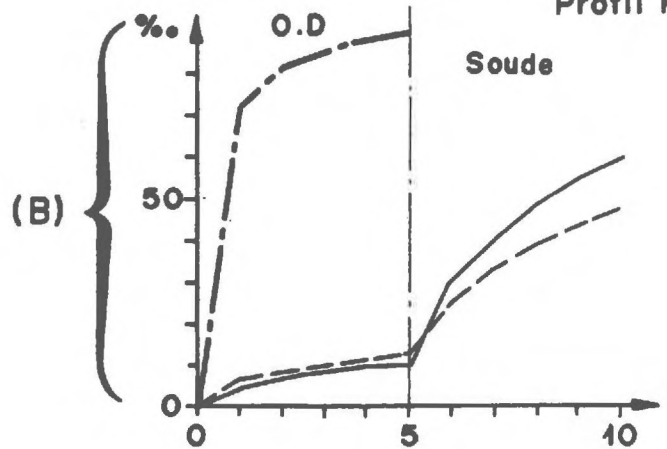


Figure 4

TABLEAU II₄. Evolution du rapport Si/Al de la fraction dissoute.

Protocole I

Echantillon	Oxalate-dithionite					Soude					Total O.D	Total soude	Total général
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10			
Halloysite	0,55	1,34	2	1	0,5	1,18	1,18	1,16	1,17	1,05	0,89	1,15	1,13
Montmorillonite	0,52	1,65	2,88	3,84	3,84	14,4	5,8	3,6	3,6	2,9	1,07	6,6	2,53
Andosol 865 (B) Mercoeur - Chaîne des Puy	0,44	0,56	1,6	1,2	2,5	9,6	6,7	5	5	5	0,45	7,5	0,47
Andosol 1236 (B) Marlieux - Cantal	0,42	0,63	1,22	1,80	1,75	2,38	2,76	3,27	5,65	- *	0,49	2,7	0,67

Protocole 2

Echantillon	Soude					Oxalate-dithionite					Soude 11	Total soude	Total O.D	Total Général **
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10				
Halloysite	1,02	1,17	1,17	1,06	1,10	0,82	1,17	1	1,34	1,34	- *	1,08	1,04	1,07
Montmorillonite	1,36	2,20	3,20	3,3	4,3	2,16	1,65	2,3	3,2	3,2	8,6	2,11	2,27	2,16
Andosol 865 (B) Mercoeur - Chaîne des Puy	0,35	0,59	0,80	1,20	2,4	1,37	2,40	4,8	4,8	4,8	- *	0,39	2,4	0,41
Andosol 1236 (B) Marlieux - Cantal	0,29	0,95	1,69	3,71	5,20	3,76	2,09	3,03	6,85	- *	10,06	0,57	4,1	0,76

* Extraction non pratiquée

** Sans tenir compte de la soude 11

l'évolution de ces rapports au cours de l'extraction.

Les rapports globaux reflètent à peu près la composition de la phase minérale dissoute ou attaquée, les valeurs étant nuancées par la nature du réactif. C'est ainsi que dans le cas des argiles, les valeurs sont un peu plus fortes dans la soude que dans le réactif O.D.

Dans le cas des sols, la première extraction met en solution des quantités de silice et d'alumine qui sont à peu près dans un rapport de 0,5. Mais, contrairement à ce qu'on pourrait croire, l'extraction de la silice est plus lente dans la soude que dans le réactif O.D. Ce qui confirme qu'une partie au moins de la silice est liée au fer. Dans la deuxième extraction, on dose toujours relativement plus de silice que d'alumine, les rapports étant évidemment plus élevés dans la soude que dans O.D. ($\text{Si}/\text{Al} = 7,5$ dans la soude, après O.D., pour le B de Mercoeur.

Cette étude nous amène à constater l'avantage qu'il y a à ne pas mélanger les réactifs d'extraction et à utiliser le réactif oxalique qui, à la fois respecte le mieux les réseaux des argiles, et donne une bonne estimation des amorphes des andosols.

- Méthode "SEGALEN" : HCl + soude (Planche II₄)

Sur les deux horizons (B) et C de l'andosol de Mercoeur, nous avons appliqué la méthode SEGALEN, avec les variantes de concentration des réactifs (Figure 1).

Dans les deux horizons, les résultats concernant la silice et l'alumine sont identiques, quelle que soit la concentration des réactifs. L'extraction du fer par l'acide dilué se fait en deux temps et est un peu moins énergique.

Dans l'horizon C, la différence est très marquée, l'acide dilué n'extrayant que très peu de fer.

Par rapport aux valeurs obtenues par la méthode O.D., les résultats ne sont pas significativement différents en ce qui concerne le fer et l'alumine. Pour la silice, la pente du palier étant forte lorsqu'on emploie la soude 0,5 N, l'interprétation est un peu plus délicate, mais les valeurs obtenues ne sont pas non plus très différentes. Par contre, le fer de la roche-mère est mieux extrait par le réactif O.D. que par l'acide HCl 4N et moins que par l'acide HCl 8N.

- Méthode YOSHINAGA (Citrates dithionite bicarbonate) (Pl. II₄)

Dans la figure 2, nous n'avons reporté que les courbes d'extraction du réactif citrate dithionite combiné au bicarbonate, après avoir vérifié que les extractions successives par citrate dithionite, puis bicarbonate, donnaient des résultats identiques. Le pH du mélange C.D.B. est légèrement supérieur à 7.

Dans les deux cas, les quantités d'alumine et de silice libérées sont faibles; l'extraction de la silice étant très progressive, l'allure des courbes n'est pas celle d'une extraction d'amorphes, car l'action de ce réactif est très ménagée. Les rapports Si/Al varient de 0,3 à 0,5.

Nous avons également vérifié que l'allure de ces courbes était la même avant et après l'élimination de la matière organique (H_2O_2 110 volumes, qualité électrolytique, 8 jours à 60°C).

PLANCHE II₄ : EXTRACTION DE LA FRACTION AMORPHE
(Andosol Merccœur 865)

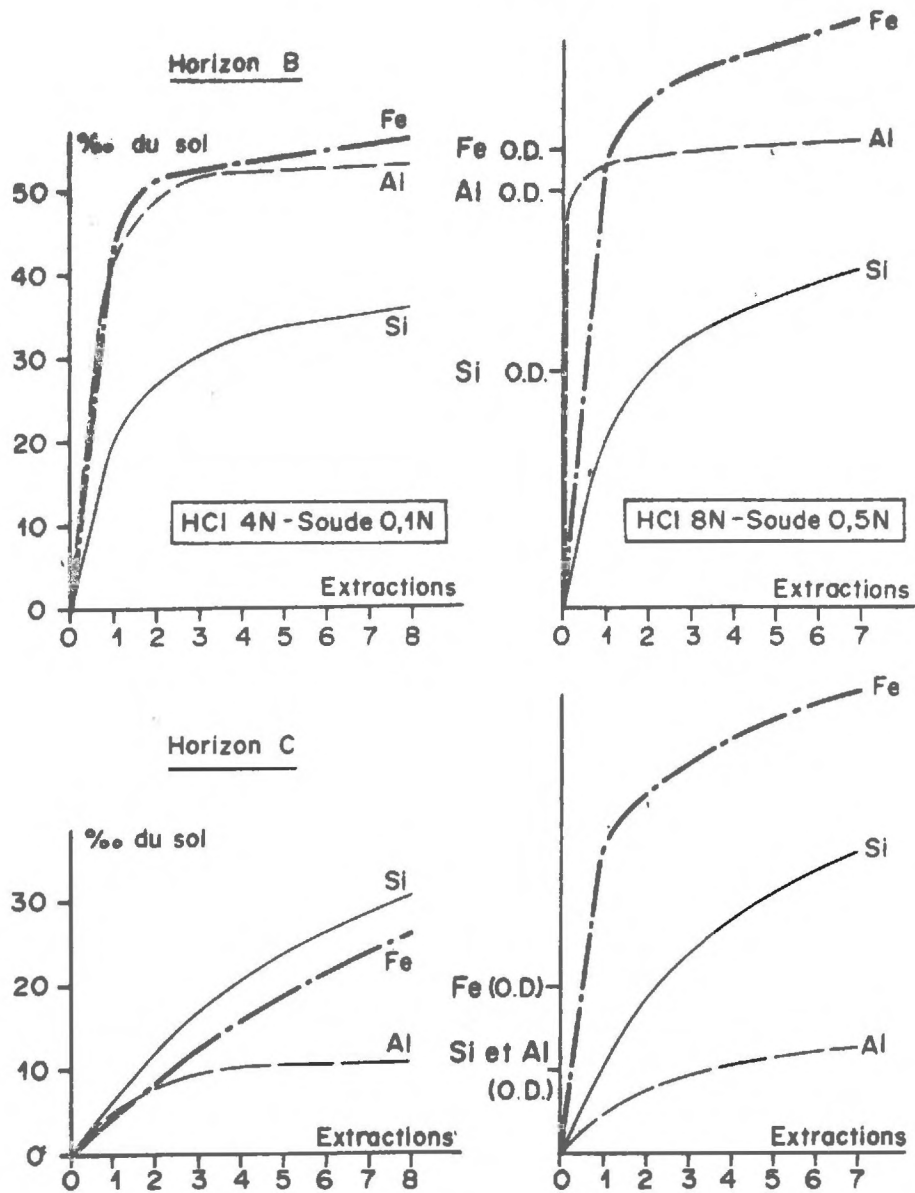


Fig 1: Méthode "SEGALEN"

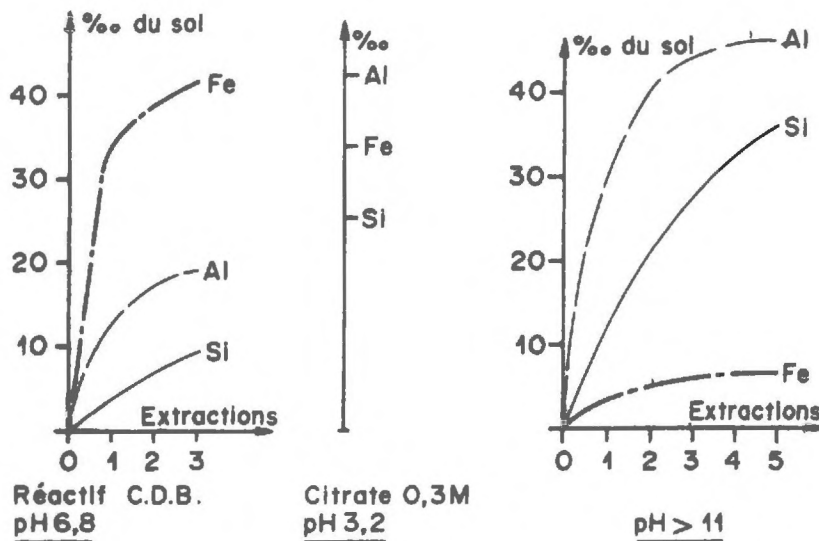


Fig 2: Méthode "YOSHINAGA"

Fig 3: Extraction soude 0,1

Pour vérifier la différence de l'action de l'anion citrate par rapport à l'anion oxalate, nous avons aussi effectué une extraction à pH 3,2 par le citrate d'ammonium, dans les mêmes conditions de concentration. On extrait alors autant de silice, les 2/3 de l'alumine et la moitié du fer, que par le tampon oxalique (Planche II₄, figure 2).

- Soude 0,1 N à froid (Figure 3, Planche II₄)

En vue de l'interprétation, nous avons rappelé en regard de la courbe précédente, les résultats obtenus par une série d'extractions par la soude 0,1 N à froid (1 heure), réactif employé par ailleurs pour l'étude des complexes organo-minéraux. La mise en solution de ces complexes est accompagnée, nous le verrons, de celle de la majeure partie de l'alumine amorphe (80 % à 100 % selon les cas), mais d'une quantité de silice représentant au plus la moitié de la silice amorphe.

En ce qui concerne cet élément, les résultats sont d'ailleurs irréguliers, mais il est toujours moins facilement extrait que l'alumine.

c) Interprétation

Minéraux types : Aucun des minéraux types soumis aux extractions par le réactif O.D. n'est attaqué de façon très sensible, sauf la vermiculite du sol brun, ce qui est sans doute dû à la présence de fer dans le réseau. Cette observation rejoint celles qui ont été faites à propos des argiles ferrifères des pélosols (NGUYEN KHA, 1973) et nous a conduit à éliminer le dithionite pour utiliser le réactif oxalique seul.

Ce réactif employé seul permet donc d'éviter toute ambiguïté dans l'interprétation des courbes d'extraction d'amorphes, et de plus laisse un résidu de minéraux argileux utilisable pour l'étude diffractométrique.

Sols types : Pour clarifier l'interprétation, nous avons classé les réactifs employés par ordre d'agressivité décroissante.

En tête, vient évidemment la méthode HCl + soude qui dissout non seulement la totalité de la phase amorphe, hydroxydes et allophane, mais encore une bonne partie des argiles et en particulier l'halloysite. Malgré toutes les précautions dans la lecture des courbes, l'interprétation de ces extractions, en ce qui concerne la silice, reste délicate et on ne peut jamais être très sûr de la signification du rapport silice/alumine attribué à l'ensemble amorphes-allophane.

Le réactif oxalique, avec ou sans dithionite, extrait facilement la totalité de l'alumine et de la silice amorphe ; nous l'avons vérifié en observant qu'après l'extraction, la surface spécifique et la capacité d'échange tombaient à des niveaux très bas (HETIER et JEANROY, 1973). En ce qui concerne le fer, rappelons toutefois que dans les autres groupes de sols, l'emploi du dithionite provoque la dissolution d'une partie du fer cristallisé ou engagé dans les réseaux silicatés.

La soude 0,5 N à 60° dissout également rapidement et facilement la silice et l'alumine amorphe, et donc l'ensemble amorphes-allophane. Ces trois traitements énergiques détruisent également la quasi totalité de l'imogolite. Dans le cas où la soude est employée très diluée et à froid pour l'extraction des composés organiques, nous voyons que l'alumine amorphe est facilement extraite et elle se trouve, comme nous le verrons plus loin, pour la plus grande part liée au carbone au sein des complexes organo-minéraux. Par contre, l'extraction de la silice est beaucoup plus progressive que celle de l'alumine. La liaison Si-Al,

si elle existe, est donc très lâche, car lorsque ces deux éléments sont combinés, comme dans le cas de l'halloysite, les deux courbes sont confondues ou parallèles selon la valeur du rapport Si/Al.

Le réactif citrate dithionite bicarbonate semble plutôt effectuer une extraction incomplète qu'une extraction sélective. Ceci ressort de l'allure des courbes et des valeurs du rapport Si/Al qui sont du même ordre de grandeur (0,3 à 0,5) que celles que l'on obtient à partir des éléments mis en solution par le réactif oxalique. L'action de ce réactif semble limitée à la fois par le pouvoir complexant de l'anion citrate, plus faible que celui de l'anion oxalate, et par le pH du milieu. A ce pH, la faible solubilité de l'aluminium semble en outre limiter celle de la silice. Que cette extraction incomplète provoque une augmentation de la capacité d'échange et de la surface spécifique (KAWAI, 1969) ne signifie pas forcément que l'on ait séparé des hydroxydes d'un "noyau allophanique". Il suffit que cette extraction ait dégagé des sites d'échange et une certaine quantité de micropores au sein d'un mélange qui peut fort bien contenir divers constituants, silice libre ou combinée à l'état amorphe, argiles, complexes organo-minéraux.

Nous avons d'ailleurs vérifié que la simple oxydation de la matière organique par H_2O_2 provoquait également une forte augmentation de la surface spécifique. Par ailleurs, de hautes valeurs de surfaces spécifiques ne sont pas significatives de la présence de silicoaluminates amorphes, car le gel de silice seul a une surface spécifique considérable ($800\text{ m}^2/\text{g}$ contre 300 à $600\text{ m}^2/\text{g}$ pour les divers gels silicoalumineux artificiels préparés d'après la méthode en usage aux laboratoires de Louvain : LEONARD *et al.*, 1964).

Nous sommes d'autant mieux fondé à considérer que le résidu de cette dissolution incomplète peut être fort complexe que nous savons par ailleurs que cette fraction non extractible par le réactif C.D.B. contient normalement la majeure partie des composés humiques et certainement aussi des argiles cristallisées qui se sont avérées très abondantes et donnant de bons diagrammes dans la fraction inférieure à $0,2\ \mu$. Pas plus que les autres, cette méthode ne nous conduit à admettre nécessairement l'existence d'un alumino-silicate amorphe répondant à la définition de l'allophane.

En définitive, nous nous trouvons en présence de deux types d'interprétation basées sur deux démarches méthodologiques.

Lorsqu'on procède à l'élimination successive de la matière organique par oxydation, du fer amorphe par un traitement réducteur (avec un peu d'alumine et de silice), on est naturellement conduit à admettre la présence, à côté de l'imogolite qui est bien caractérisée, d'un autre alumino-silicate dont il faudra expliquer l'origine et les propriétés.

En étudiant la phase organo-minérale amorphe dans son ensemble, et en la considérant d'un point de vue plus synthétique, nous avons été conduit à concevoir un modèle plus complexe mais peut-être finalement plus proche de la réalité. Pour nous, les andosols ne sont pas caractérisés par la présence d'allophane, mais par la présence et l'abondance d'une phase organo-minérale amorphe au sein de laquelle l'organisation et les liaisons entre les quatre constituants majeurs, Fer, carbone, aluminium, silice, sont encore très mal connues car elles ne sont pas mises en évidence par les techniques habituellement utilisées.

Nous pouvons maintenant discuter cette conception nouvelle.

d) Discussion sur la nature des composés amorphes

Au terme de notre interprétation, nous sommes arrivés à une conception de la phase organo-minérale amorphe qui souligne sa complexité et la relative indépendance de ses constituants minéraux, en particulier de la silice et de l'alumine, puisqu'elle va même jusqu'à remettre en cause la notion même d'allophane.

Nous allons nous attacher maintenant à voir si les résultats des autres auteurs sont aussi contradictoires qu'il y paraît avec cette nouvelle conception.

Auparavant, il faut tout de même rappeler que cette notion de phase organo-minérale est valable pour les sols tempérés où, dès le départ, l'altération s'effectue sous l'influence de solutions chargées de composés organiques. Nous ne prétendons pas étendre abusivement cette conception au cas des sols tropicaux où une altération intense par simple hydrolyse peut précéder, dans certains cas la pédogénèse proprement dite, avant l'intervention des composés organiques.

Cependant, dans deux études importantes, l'une consacrée à l'altération différentielle aboutissant, à partir de cendres ou de tufs, à la formation d'hallowaysite (AOMINE et WADA, 1962), l'autre à celle d'imogolite et de gibbsite (WADA et MATSUBARA, 1968), les auteurs notent la présence de composés humiques dans la phase d'altération et admettent l'influence éventuelle de l'activité bactérienne et fongique dans l'altération.

De même, au niveau de l'ensemble de la pédogénèse des sols volcaniques durant le quaternaire, WADA et AOMINE (1973) mentionnent la présence de complexes allophane-humus dès les premiers stades de l'évolution des andosols. Mais ces auteurs estiment que l'alumine liée à l'humus est celle qui est extraite par le réactif C.D.B. et nous ne pouvons souscrire à cette interprétation puisqu'après l'action de ce réactif, il reste encore la plus grande part des composés humiques dont l'extraction est concomitante de celle de la majeure partie de l'alumine amorphe.

Dans un autre état d'esprit, sans considérer l'intervention des composés organiques, COLMET-DAAGE (1973) remarque, en étudiant l'allure des courbes cumulatives d'extractions successives par ClH et soude, que la silice a un comportement bien différent de celui de l'alumine. Il considère comme étrangère à l'allophane, toute la silice extraite après les deux premiers cycles dans lesquels les dosages correspondent à des rapports silice/alumine inférieurs à 0,4.

Bien que la teneur en carbone des sols étudiés dans ce travail ne soit pas précisée, il est vraisemblable qu'il s'agit là d'un mélange dans lequel les complexes Al-Humus et Fe-humus entrent pour une bonne part. De plus, là non plus la liaison Si-Al n'apparaît pas avec évidence, puisque les courbes d'extractions sont bien différentes.

Dans l'étude détaillée de la composition des allophanes extraites par dispersion alcaline des fractions ultra fines (inférieures à 0,2 ou 0,1 μ) après le traitement C.D.B., YOSHINAGA, en 1966, donne aussi le nom d'allophane à des mélanges silicoalumineux dont les rapports SiO₂/Al₂O₃ moléculaires varient entre 1,3 et 2. La valeur relativement élevée de ces rapports tient sans doute à la nature différente des sols étudiés autant qu'au prétraitement C.D.B. qui extrait de l'alumine mais aussi, nous l'avons vu, de la silice en quantité faible mais constante.

En 1971, KITAGAWA a établi un modèle micromorphologique de l'allophane, qui serait, selon lui, constitué de sphères de très petit diamètre (55 Å environ) entourée d'un film d'eau. Cette disposition explique à la fois les propriétés de rétention de l'eau et les valeurs élevées de surface spécifique. L'analogie avec un précipité artificiel milite en faveur d'une origine de ces allophanes par précipitation et non par héritage des billes de verre qui sont beaucoup plus grosses (2 à 5000 Å environ, d'après TRICHET et SELLA, 1968). Malheureusement, KITAGAWA ne précise pas la teneur en silice et alumine de ces échantillons, ni leur teneur en carbone. On ne peut donc savoir si la précipitation est purement minérale ou organo-minérale.

Les études de dissolutions différentielles effectuées par divers auteurs ne comportent pas, en général, de courbes d'extractions successives car elles reposent toujours sur le postulat ou "paradigme", comme le dit DE VILLIERS (1971), selon lequel, dans les andosols se trouverait un "noyau allophanique" entouré par des hydroxydes d'aluminium et éventuellement de fer. Ce noyau allophanique aurait une structure et des propriétés analogues à certains aluminosilicates de synthèse obtenus par coprécipitation d'alumine et de silice (rapport silice/alumine de 6) riches en Al tetracoordonné et dotés d'une capacité d'échange et d'une surface spécifique élevée. S'il y a de l'alumine en excès dans le milieu, elle vient s'adsorber autour de ce noyau (à l'état Al VI) et est alors responsable de charges variables.

L'application de ce modèle à la pédogénèse des andosols faite par les pédologues néo-zélandais et belges, repose sur la supposition que de telles précipitations peuvent se produire à partir des solutions plus ou moins saturées par les produits de l'altération.

Pour que cela puisse se produire, il faut que ces solutions soient chargées de six fois plus de silice que d'alumine au moment de la précipitation, ce qui n'est pas impossible dans le cas où l'alumine est très peu soluble et la silice relativement plus (pH 4 à 9) en début de pédogénèse par exemple.

Quoi qu'il en soit, nous voyons que le terme d'allophane n'a pas le même sens pour les différents auteurs. Pour COLMET-DAAGE, même en se limitant aux deux premières extractions, il est évident qu'il s'agit au moins du mélange allophane-imogolite-hydroxydes Al et Fe. Il en est de même pour le réactif oxalique que nous avons utilisé. Pour YOSHINAGA, la notion est plus précise, puisque cet auteur élimine en principe l'imogolite, mais son extrait correspond au moins au mélange "allophane" (selon DE VILLIERS) hydroxydes amorphes. La séparation de l'allophane telle que le définit DE VILLIERS, reste encore à faire si tant est qu'elle soit possible.

Quant à nous, nous pensons que les réactions chimiques qui interviennent dans les réactifs d'extraction mettent en solution des éléments que ne sont pas forcément liés dans le sol. Inversement, des éléments liés dans les sols peuvent ne pas être dissous en même temps dans le même réactif.

C'est pourquoi nous pensons que l'assimilation de la fraction silicoalumineuse amorphe des andosols à un modèle physicochimique séduisant par sa simplicité a finalement conduit à une certaine confusion. L'étude plus fine encore des complexes organo-minéraux d'une part et des facteurs du maintien de la silice et de l'alumine à l'état amorphe d'autre part, telle que l'ont entreprise NALOVIC et QUANTIN (1972) devra dans l'avenir conduire à des modèles plus nuancés, mais sans doute plus proches de la réalité.

3.3.- Conclusions

Après avoir montré que le test FNa qui peut rendre de grands services sur le terrain, n'est pas spécifique des allophanes, sauf dans des conditions de laboratoire bien précises, nous avons surtout cherché à étudier la signification des résultats obtenus par les différentes méthodes de dissolution différentielle en usage.

Sur le plan pratique, l'utilisation du tampon oxalique sans dithionite (Acide oxalique oxalate d'ammonium à pH 3,2) offre beaucoup d'avantage

- utilisation rapide
- estimation correcte de l'ensemble "amorphes-allophane"
- résidu utilisable pour la granulométrie et l'étude diffractométrique des argiles.

La méthode citrate dithionite bicarbonate extrait assez facilement le fer, mais de faibles quantités de silice et d'alumine. Actuellement, il n'est pas possible de dire si cette faible extraction est due à l'existence d'une phase aluminosilicatée qui serait stable en présence du réactif C.D.B. et dissoute par le réactif O.D. Il est en effet possible qu'il s'agisse d'une extraction limitée par les conditions de pH et de concentration du réactif (pH 7) qui est peu favorable à la dissolution de l'alumine dont la solubilité limite celle de la silice.

Rompant avec les variations "paradigmatiques" sur le thème des allophanes-hydroxydes amorphes, nous avons constaté, après de multiples observations, que la phase organo-minérale amorphe était certainement très complexe.

Sa structure et la nature exacte des liaisons entre ses quatre constituants majeurs, aluminium, fer, carbone, silice, reste à établir, mais il apparaît d'ores et déjà certain qu'il existe des liaisons

$$\begin{array}{l} \text{C-Al} \\ \text{C-Fe} \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{l} \text{C-Al} \\ \text{C-Fe} \end{array}} \right\} \text{ sans aucun doute}$$

Si-Fe probablement

la liaison Si-Al n'étant pas, paradoxalement, la plus facile à mettre en évidence.

Ces conclusions s'éclaireront après l'étude des autres constituants du sol que nous allons examiner maintenant, mais nous pouvons dès à présent affirmer que la formation de la phase amorphe est en majeure partie due à des phénomènes de précipitation qui, dans les andosols tempérés, sont intimement liés à l'insolubilisation de la matière organique.

II.- LES CONSTITUANTS ORGANIQUES

Nous ne pourrions obtenir aucune explication satisfaisante des mécanismes de l'andosolisation, si nous ne donnons pas au rôle des composés organiques leur importance réelle, comme l'ont souligné TAN dès 1966, ainsi que PEDRO et ROBERT (1968).

Nous nous attacherons à comprendre ce rôle en cherchant tout d'abord d'un point de vue statique, à savoir sous quelles formes se fait l'accumulation des composés humiques, qui est une des caractéristiques essentielles de l'andosolisation.

Ce travail a été mené à bien dans le cadre des travaux effectués au Centre de Pédologie sur les complexes organo-minéraux des différents groupes de sols, et en collaboration avec F. GUTTIEREZ (Laboratoire de Pédologie de Ténérife, Iles Canaries). Dans les publications auxquelles ont abouti ce travail, portant à la fois sur la composition des extraits alcalins et la morphoscopie des résidus d'extractions successives (HETIER et al., 1974 ; BRUCKERT et al., 1974), nous avons utilisé la terminologie en usage dans les études de complexes organo-minéraux.

Le terme de complexe a parfois un sens très précis, comme dans le cas des chélates ou des complexes dits anioniques, où le métal complexé est complètement masqué au sein d'une molécule organique dotée de fonctions anioniques.

Par contre, le terme de complexe a une signification beaucoup plus large lorsqu'il s'agit d'une association sous forme de gels à propos desquels on parle de complexes d'adsorption (KRUYT, 1952), bien que la nature des forces physiques qui lient la molécule organique à la charge minérale soit assez mal connue. Le comportement du complexe est fondamentalement différent en fonction de la nature et des proportions relatives des éléments en présence.

Schématiquement, lorsque le complexant est majoritaire par rapport au complexé, l'ensemble peut passer en pseudosolution, à condition que la charge minérale ne dépasse pas 50 mg par gramme de carbone (BRUCKERT et METCHE, 1972) dans les complexes des horizons spodiques. Au-delà de cette surcharge, les molécules organiques, même de petite taille, sont physiquement insolubilisées. Ceci n'empêche pas que lorsque les molécules organiques se condensent et augmentent de poids moléculaire, leur solubilité décroît rapidement, même sans charge minérale.

A fortiori, lorsque le complexant organique est minoritaire, l'ensemble insoluble est très stable, et il faut le dissocier pour faire passer le carbone en solution. Cette dissociation est généralement obtenue par simple élévation du pH qui entraîne la précipitation sélective des hydroxydes de fer et la dissolution de l'alumine sous forme d'aluminate (NGUYEN KHA et BRUCKERT, 1972). L'extraction peut être complétée grâce à l'élimination du fer en excès et à la destruction des argiles (PERRAUD et al., 1971).

Comme nous le voyons, la notion de complexe est essentiellement basée sur le comportement du carbone et des cations au cours des extractions alcalines. Nous continuerons à employer le terme de complexes pour les diverses fractions obtenues par les extractions successives sans que cela signifie qu'il s'agisse forcément de constituants physiquement individualisés dans les sols.

Les extractions ont été effectuées en adaptant le principe de la méthode DUCHAUFOUR-JACQUIN (1966) (extractions successives à pH croissant et dosages séparés), au cas particulier des andosols. Cette adaptation tient compte en outre des progrès les plus récents effectués dans le domaine des complexes organo-minéraux des sols (McKEAGUE, 1969, KONONOVA et BEL'CHIKOVA, 1970, SAPEK, 1971, JAMBU, 1971).

Grâce à tous ces travaux et à l'expérience acquise au cours des travaux effectués au Centre de Pédologie, nous pensons actuellement que jusqu'à pH 9,7 environ, nous pouvons disperser des complexes sans en dissocier la charge minérale, en employant un réactif non complexant comme la soude diluée à froid.

Au même pH, le pyrophosphate disperse des complexes analogues, mais avec une surcharge minérale due au pouvoir complexant de l'anion pyrophosphate sur des cations comme le fer, l'aluminium et le calcium.

Une troisième extraction pratiquée à un pH supérieur à 10 dissocie les complexes les plus stables, en dispersant leur partie organique, dissolvant l'alumine sous forme d'aluminate et précipitant le fer à l'état d'hydroxyde.

L'étude de l'humine a ensuite été effectuée par la méthode habituelle: extractions à la soude après réduction du fer libre par le dithionite de sodium et attaque des argiles par le mélange HF-HCl.

L'effet de tous ces réactifs a été contrôlé à chaque étape par un examen au microscope électronique des résidus successifs. D'autre part, les diverses fractions carbonées ont été "datées" par la radioactivité du ^{14}C naturel cette mesure indiquant le temps moyen de résidence du carbone dans chaque fraction.

1.- MATERIEL ET METHODES

1.1.- Echantillons

L'ensemble de l'étude a été effectué sur des horizons de sols types des Canaries et du Massif Central, soit 27 échantillons*. Nous ne rappellerons ici que ceux qui concernent le Massif Central, mais la similitude des résultats obtenus sur l'ensemble renforce la validité des conclusions.

- Andosol de Mercoeur (Chaîne des Puys) n° 865 : 4 horizons
- Andosol de Marlieux (Cantal) n° 1236 : 3 horizons (andosol brunifié)
- Sol andopodzolique, Puy de Dôme, n° 716 : 3 horizons

1.2. - Réactifs employés

Pour la première extraction, deux solutions peuvent être employées pour contrôler le pH. La première consiste à utiliser la soude 0,1N tamponnée par le tétraborate de sodium à pH 9,8. Cette méthode présente l'avantage d'être simple et rapide, mais l'on peut craindre des interférences entre l'anion tétraborate, qui est très peu stable, et certains cations comme le fer et le calcium, ou un anion comme la silice.

Parallèlement, nous avons mis au point (à l'occasion des extractions

* Les extractions ont été effectuées par E. SCHOULLER et B. MAHAUT, les examens au microscope électronique, grâce à la collaboration de MM. KOHLER (stereoscan) DECLE et VIGNERON (transmission).

sur les échantillons incubés) une autre technique de contrôle du pH, en utilisant le pouvoir tampon du sol lui-même (LESPINAT et al., 1975). La soude est introduite très progressivement dans une suspension aqueuse de sol dans laquelle on maintient l'électrode du pH-mètre pour vérifier que le pH ne dépasse jamais 9,8. On arrive ainsi au voisinage de ce pH en une heure environ, avec des concentrations de soude variables selon le pouvoir tampon du sol. La suspension est alors mise au repos pendant six heures, à l'abri de l'air et le pH est encore réajusté avant la centrifugation. Nous avons vérifié que les résultats que l'on obtient par cette méthode sont identiques en ce qui concerne le carbone et d'autres travaux en cours permettront de voir si des différences apparaissent au niveau de la charge minérale des complexes dispersés.

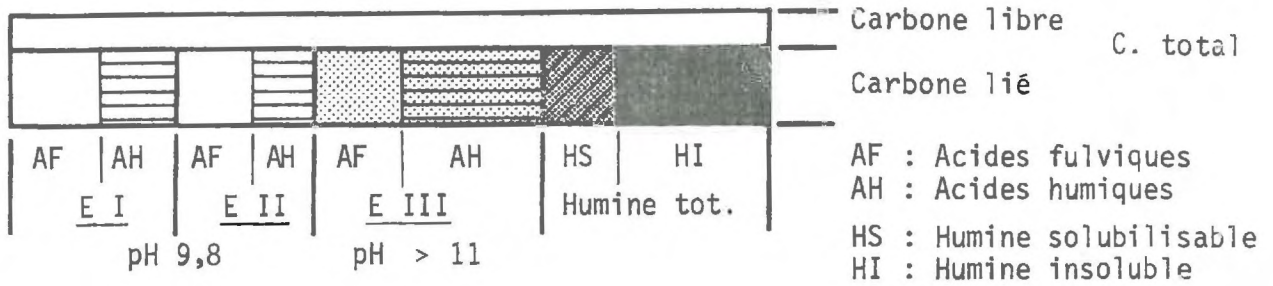
La composition et les modalités d'emploi des autres réactifs sont mentionnées dans le tabl. II₅ qui résume l'ensemble du protocole analytique suivi.

Tableau II₅. Méthode d'étude des complexes organo-minéraux des andosols

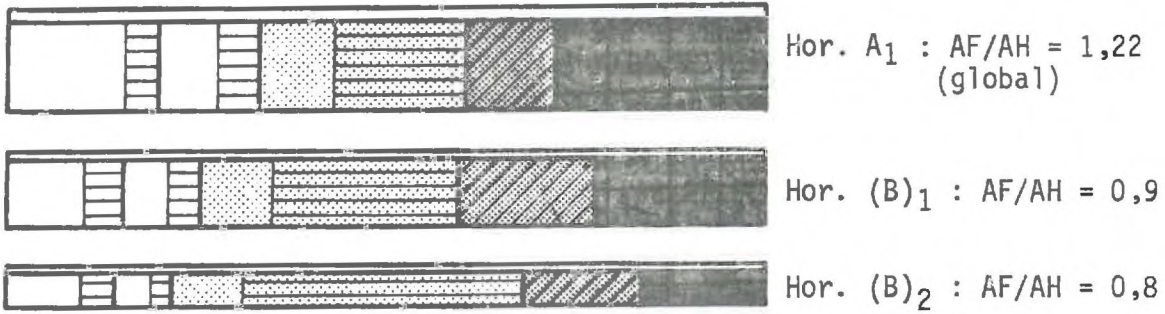
- Séparation densimétrique : bromoforme alcool d. 1,8	
Rapport sol/réactif = p/v = 1/8	
a) Agitation mécanique - centrifugation	
b) Agitation ultrasonique du surnageant (20 KHz 400W 30") - Centrifugation	
- Extractions alcalines	
Rapport p/v = 1/100 - T° 22°C, temps 60' : deux extractions	
<u>E I</u> : Mélange Soude N/10 - Tétraborate Na N/10 - pH 9,8	
<u>E II</u> : Pyrophosphate de soude 1 % - pH 9,8	
<u>E III</u> : Soude N/10 - pH 10,5 à 11,5 selon le pouvoir tampon des horizons	
<u>E IV</u> : Soude N/10 après 3 attaques de l'humine par le dithionite de Na à 3 % (20' à 60°C)	} Humine solubilisable
<u>E V</u> : Soude N/10 après 3 attaques par le mélange HF-HCl N (60' à 60°C)	
<u>Résidu</u> : Humine insoluble	

PLANCHE II_{4bis}.- REPARTITION DES FRACTIONS CARBONEES

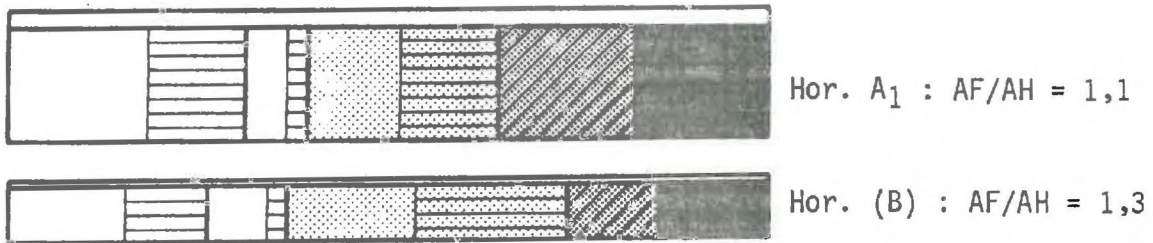
LEGENDE



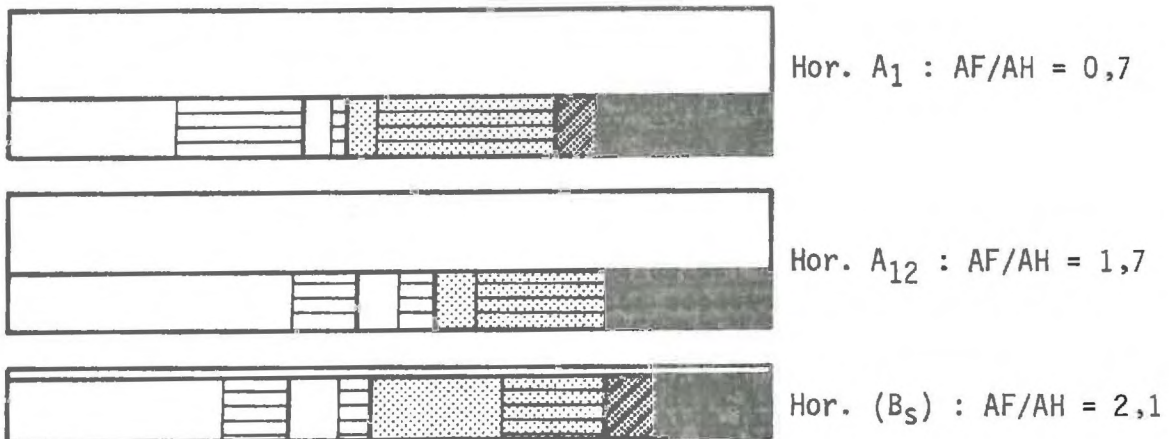
Andosol Mercoeur (865) Chaîne des Puys



Andosol Marlieux (1236) Cantal



Soil andopodzolique (716) Puy de Dôme



1.3.- Dosages et contrôles microscopiques

Les dosages des éléments métalliques et de la silice dans les liqueurs d'extraction ont été effectués par spectrophotométrie d'absorption atomique (JEANROY, 1967).

Les examens au stereoscan ont été effectués sur le microscope à balayage CAMECA MOB 07, ou le microscope électronique JEOL JEM 100V muni de la platine haute résolution.

1.4.- Adaptation du protocole d'extraction aux "datations" par le ^{14}C

Pour les mesures de radioactivité naturelle, les protocoles doivent être adaptés, car il faut traiter de grandes quantités de sol et récupérer les fractions solubles sous un faible volume.

Deux séries d'extractions ont été faites. L'une selon le protocole d'étude des complexes organo-minéraux (en groupant les extractions I et II), l'autre, en cumulant tous les extraits avant de procéder à la précipitation des acides humiques.

Dans les deux cas, la récupération des acides fulviques se fait en deux temps :

On remonte tout d'abord le pH de la solution acide par un peu de soude, jusqu'à pH 4,5, ce qui provoque la coprécipitation de l'alumine et d'une partie des acides fulviques. Cette fraction fulvique est dite insoluble (AF_2).

La fraction restante est en partie précipitée par adjonction de sulfate d'alumine. Nous avons appelé cette deuxième fraction acides fulviques soluble par opposition à la première (AF_1).

Le reste de la solution carbonée (environ 3 %) n'est pas récupéré.

2.- RESULTATS

2.1.- Les fractions carbonées (tableau II₆)

Les résultats concernant le carbone sont regroupés dans le tabl. II₆ illustré par les figures de la planche II₄bis.

Sur ces planches, les figures sont construites en reportant en ordonnées les valeurs du carbone total (fraction légère ou libre, fraction lourde ou liée au-dessous). En abscisse, sont portées les valeurs relatives des différentes fractions E_I, E_{II} et E_{III}, acides fulviques, acides humiques et humine.

Ces résultats seront commentés en envisageant successivement l'effet de toutes les opérations effectuées. Pour éviter des répétitions inutiles, les commentaires des observations microscopiques ont été regroupés dans la dernière partie du Chapitre I.

TABLEAU II₆. Répartition des fractions carbonées

Echantillons	Prof. cm	C total % du sol	Densimétrie		Taux d'humif.	C % du Carbone total				Rapport $\frac{III}{I+II+III}$
			C libre % du sol	C lié % du sol		EI	EII	EIII	Taux d'extract. I+II+III	
<u>Andosol 865</u>										
Mercoeur - Chaîne des Puys										
865 ₁	0-10	13,3	2,1	11,2	83	16,3	10,9	21,7	49	0,45
865 ₂	10-25	10	1	9	89	13,8	9,1	31,2	54	0,6
865 ₃	25-40	9,4	1,2	8,2	85	14,2	10,4	32,2	56	0,6
865 ₅	60-80	5,2	0,4	4,8	91	13,4	6,7	40,8	61	0,55
<u>Andosol brunifié 1236</u>										
Marlieux - Cantal										
589 ₁	0-20	17,5	2,5	14,8	84	26	6,5	21,2	54	0,4
589 ₂	20-40	8,9	0,2	8,6	97	23,3	11,3	36,1	71	0,5
589 ₃	40-80	5,6	0,2	5,3	95	12,6	13,7	39,1	65	0,6
<u>Sol andopodzolique 716</u>										
Puy de Dôme										
716 ₁	0-15	19,3	12,9	7,1	37	14,3	1,8	9,9	26	0,35
716 ₂	15-45	18,2	10,8	7,1	39	18,1	3,8	9,3	31	0,3
716 ₃	45-55	9,3	0,9	8,3	90	33	9,5	27,7	70	0,4

a) Taux d'humification

Dans le tabl. II₆, le terme "taux d'humification" est utilisé pour désigner le rapport du carbone de la fraction de densité supérieure à 1,8 au C total. Ce rapport est toujours très élevé (plus de 80 %) dans le cas des andosols sensu stricto, à condition que l'imbibition des agrégats poreux par le bromoforme soit bien réalisée (emploi des ultra-sons). Par contre, dans le cas des sols pseudo-alpins (rankers andiques), la fraction légère contient une partie humifiée très importante qui est presque aussi extractible que celle du culot. Dans ce cas, le taux d'humification est moins significatif.

b) Taux d'extraction

C total

On appelle taux d'extraction, le rapport de carbone soluble dans les réactifs alcalins au carbone total du sol, fraction légère comprise. Ceci fait apparaître donc une grande différence entre les andosols et les sols pseudoalpins (n° 716 Puits de Dôme). Mais si on exprime le taux d'extraction par rapport à la seule fraction lourde, on trouve alors que 50 à 70 % du carbone est directement soluble dans les réactifs alcalins. C'est là, nous l'avons vu dans la première partie, un caractère bien connu de la matière organique humifiée des andosols.

Détail des extractions I, II et III

Dans le détail, l'extraction II (pyrophosphate) disperse toujours moins de carbone que les extractions I et III, et son importance est toujours minime quel que soit le type de sol ou d'horizon.

Par contre, le comportement du carbone humifié vis-à-vis des extractions I et III est beaucoup plus significatif.

En effet, par rapport au total du carbone extractible, l'extraction I disperse moins de 30 % du carbone dans les andosols, 30 à 40 % dans les sols bruns et près de la moitié dans le sol andopodzolique. Par contre, l'extraction III provoque la mise en solution de plus de la moitié du carbone alcalino-soluble, et ce fait est particulier aux andosols.

Pour l'instant, la méthode n'a pas été encore suffisamment employée pour que nous puissions généraliser, mais nous retiendrons que l'aptitude à la dispersion des composés organiques dans les trois réactifs pourrait constituer un bon indice du type d'évolution pédogénétique.

c) Degré de polymérisation (tableau II₇)

Le premier fait qui se dégage de l'examen des valeurs du rapport AF/AH dans les différentes fractions est sa diminution de l'extraction I à l'extraction III.

Ce fait n'est pas particulier aux andosols car il est bien connu (THOMANN, 1963) que les quantités d'acides humiques croissent en fonction du pH d'extraction dans tous les types de sols (sauf l'alias du podzol), alors que les quantités d'acides fulviques restent constantes jusqu'à pH 11. Au-delà, l'hydrolyse alcaline des débris végétaux libère des composés à comportement d'acides fulviques et humiques, ce qui change peu la valeur du rapport.

Tableau II7. Degré de polymérisation

Echantillons	Prof. cm	AF/AH			Valeur globale (fraction liée)
		EI	EII	EIII	
<u>Andosol type 865</u> Mercoeur (Chaîne des Puys)					
865 ₁	0-10	3,1	1,6	0,6	1,2
865 ₂	10-25	5	1,3	0,4	0,9
865 ₄	40-60	3,4		0,7	0,8
<u>Andosol brunifié 1236</u> Marlieux (Cantal)					
1236 ₁	0-20	1,4	2	0,7	1,1
1236 ₂	20-40	4,9	1,5	0,9	1,2
<u>Sol andopodzolique 716</u> Puy de Dôme					
716 ₁	0-15	1,3	2	0,2	0,7
716 ₃	45-55	3,5	2	1,3	2,1
Vosges } Cantal }		Méthode DUCHAUFOUR-JACQUIN (1966)			2,32 1,5 à 3,6

Dans cette même étude, l'auteur rappelle que dans la plupart des sols, la majeure partie de l'humus est déjà dispersée au-dessous de pH 10.

Par contre, dans les andosols, nous avons vu que c'est au-delà de pH 11 que se disperse plus de la moitié du carbone alcalinosoluble, et cette seconde partie est en majorité composée d'acides humiques dont 50 % sont des acides humiques bruns qui migrent à l'électrophorèse.

Notons également que cette teneur en acides humiques augmente avec la profondeur et donc avec l'âge apparent du carbone (3 700 ans dans le B₂ du Mercoeur).

d) Humine (tableau IIg)

Après les trois extractions alcalines, il ne reste plus que 30 % du carbone du sol dans les andosols. C'est cette fraction que l'on appelle "humine totale". Mais une partie de cette humine totale est encore soluble dans la soude, après les attaques dithionite et HF-HCl. Dans les andosols, cette humine solubilisable représente plus du tiers de l'humine totale et même davantage dans les horizons profonds.

TABLEAU II₈. Composition de l'humine
a-) Le carbone

Echantillons	Prof. cm	Humine totale % du CT	Humine solubilisable % de HT
<u>Andosol type 865</u> Mercoeur - Chaîne des Puy			
865 ₁	0-10	34	29
865 ₂	10-25	34	42
<u>Andosol brunifié 1236</u> Marlieux - Cantal			
1236 ₁	0-20	31	33
1236 ₂	20-40	26	38
<u>Sol andopodzolique 716</u> Puy de Dôme			
716 ₁	0-15	11	24
716 ₃	45-55	19	37

b) Eléments dissous dans les attaques

Echantillons	Attaque dithionite + E IV				Attaque HF-HCl + E V			
	Fe ₂ O ₃ ‰ dith.	Al ₂ O ₃ ‰	SiO ₂ ‰	$\frac{SiO_2}{Al_2O_3}$ (mol.)	Fe ₂ O ₃ ‰ (HF-HCl)	Al ₂ O ₃ ‰	SiO ₂ ‰	$\frac{SiO_2}{Al_2O_3}$ (mol.)
<u>Andosol type</u> Mercoeur								
865 ₁	56,1	23,8	12,8	0,9	44,5	19,8	113	9,7
865 ₂	63,9	28,4	17,1	1,1	52,5	22,7	124	9,3

Dans l'andosol type, nous avons en outre effectué les dosages d'éléments minéraux qui montrent que la composition du matériel minéral dissous après l'action du dithionite est assimilable à des allophanes (rapport silice/alumine de l'ordre de 1).

Bien évidemment, l'attaque HF-HCl dissout des minéraux et des verres primaires (rapport $SiO_2/Al_2O_3 \approx 9$) et laisse un résidu carboné dont une partie, nous le verrons, est composée de débris végétaux non décomposés.

2.2.- Les complexes organo-minéraux (Planche II₅ et tableau II₉)

Nous considèrerons surtout le cas du fer et de l'aluminium et très accessoirement celui du calcium qui n'est dosable que dans le pyrophosphate.

a) Le fer

Ces "complexes" dispersables à pH 9,7 ont des rapports Fe/C (exprimés en mg/g de C) qui seraient entre 10 et 30 pour les andosols et entre 40 et 50 pour le sol andopodzolique.

Dans la soude à pH 12 (E III), les rapports sont inférieurs à 10 pour les andosols, mais voisins de 30 pour le sol andopodzolique du Puy de Dôme.

Dans le pyrophosphate, on dose environ dix fois plus de fer que dans la soude. Par rapport au carbone dispersé, les rapports sont de l'ordre de 100 à 300 mg/g dans l'andosol type du Mercoeur et de 100 à 600 dans les deux sols anciens du Cantal et du sommet du Puy de Dôme. Ces valeurs augmentent vers la surface.

Il est probable que le fer est un agent d'insolubilisation des composés organiques dont l'importance relative augmente avec l'altération. Ce rôle apparaît bien lorsque l'on dose le fer dans les liqueurs des deux premières extractions.

Il est moins évident au niveau des acides (surtout) humiques, dispersés par la soude de la troisième extraction. En fait, il est probable qu'une quantité importante de fer est liée à cette dernière fraction. Plusieurs indices en témoignent. Tout d'abord, nous avons observé que la précipitation des hydroxydes de fer dans la soude n'est pas immédiate, il faut parfois attendre plus de 24 heures pour qu'elle soit complète. De plus, nous verrons qu'en microscopie électronique par transmission, la phase organo-minérale amorphe apparaît en général plus sombre que les argiles, ce qui correspond au pouvoir absorbant élevé du fer pour les électrons. Enfin, nous verrons également plus loin que les précipités d'hydroxydes de fer ne sont individualisés qu'après la troisième extraction des composés humiques auxquels le fer était donc lié.

Mais cette liaison est sans doute assez fragile, et en tout cas de nature bien différente de celle qui existe avec les molécules dispersées par les deux premières extractions. En effet, la droite de régression que l'on peut établir entre le carbone et le fer, montre que pour une part l'extraction du fer est soumise à celle du carbone dans les extractions I et II (figure 3). Mais si on essaye de reporter sur ce graphique les points correspondant à l'extraction III et à l'attaque dithionite, ils ne se trouvent pas du tout dans le prolongement de cette droite. Il en va de même pour les horizons brunifiés dont les complexes sont plus ferrifères et de nature différente.

b) L'aluminium

Dans la première extraction, on trouve quatre à dix fois plus d'aluminium que de fer, exprimé par rapport au poids de sol. Par rapport au poids de carbone, la différence est estompée en partie à cause du poids atomique élevé du fer. Sur la figure 1, on trouvera les résultats cumulés des quantités de carbone, fer et silice extraits par le mélange soude-tétraborate (quatre extractions).

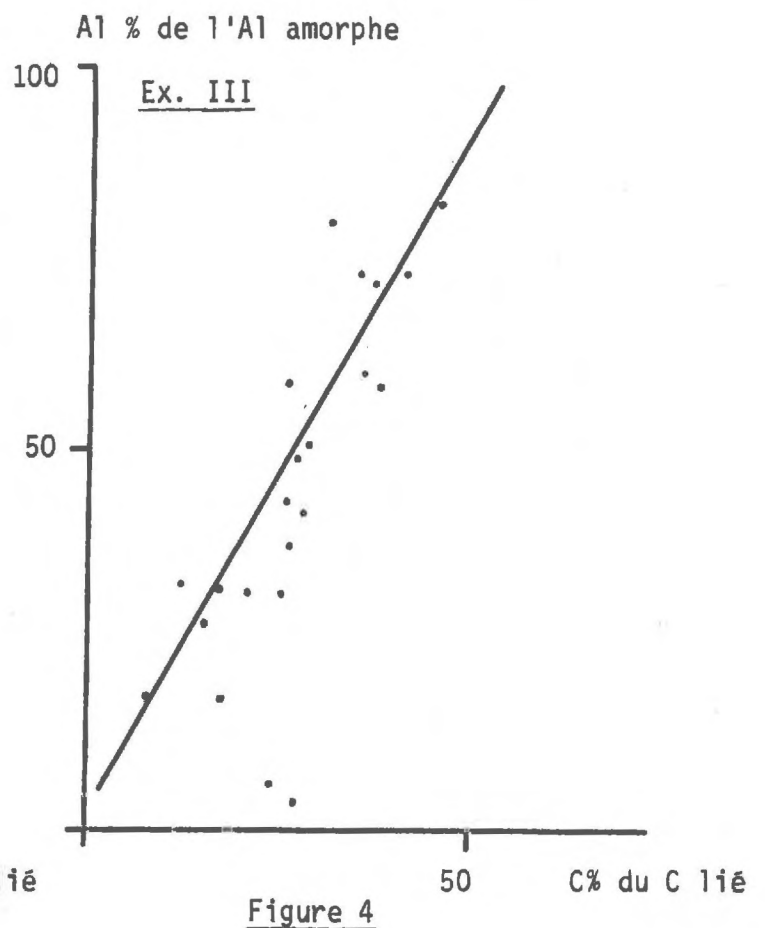
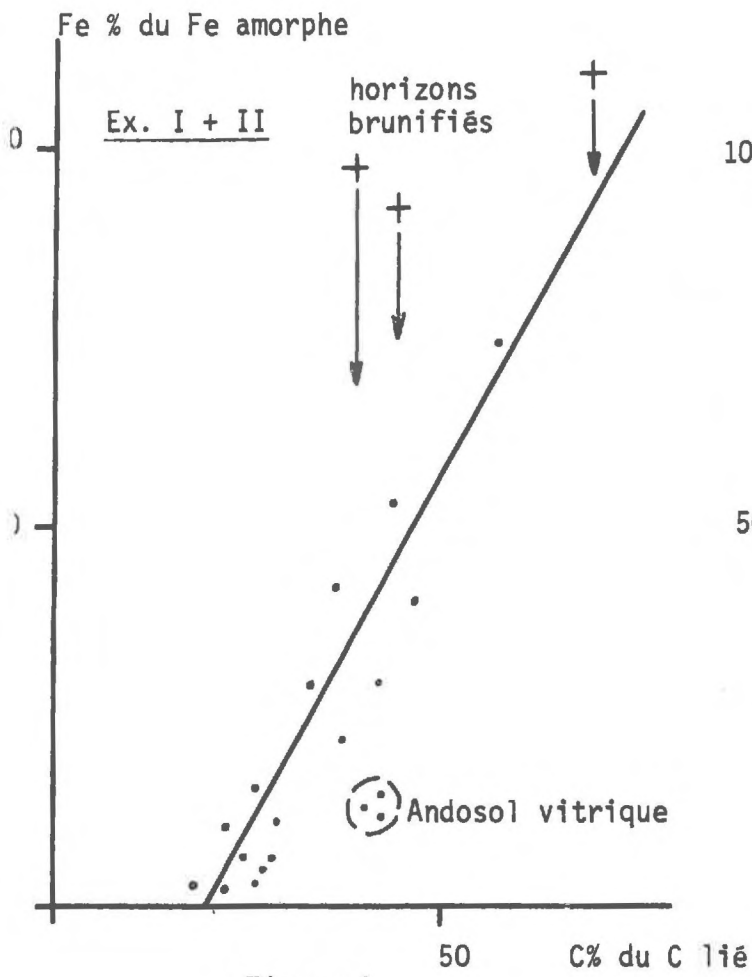
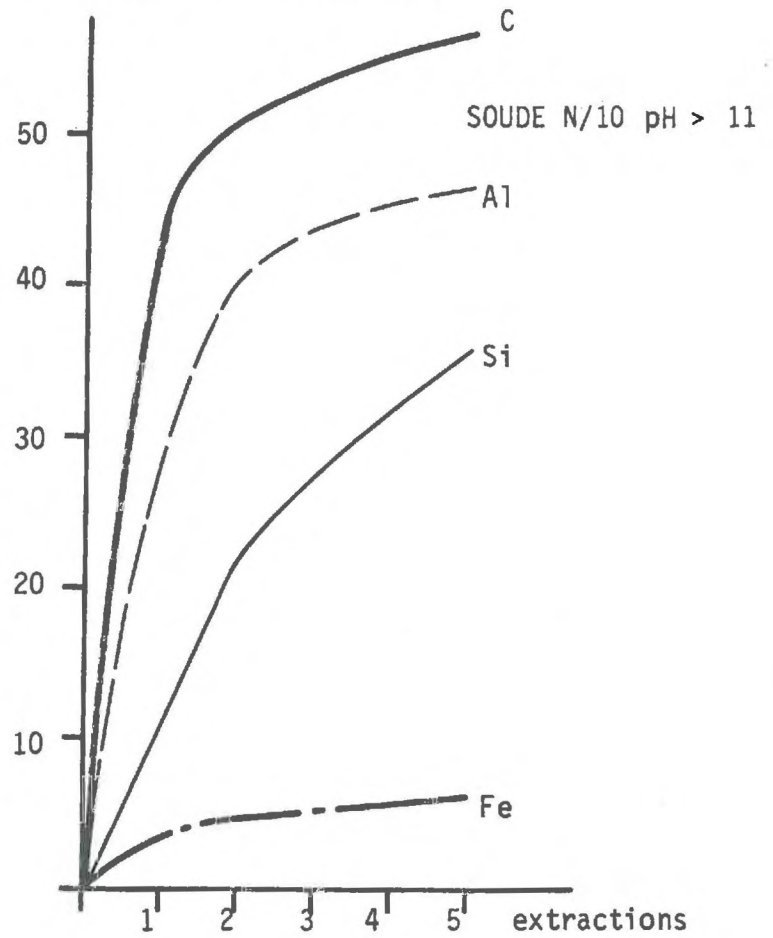
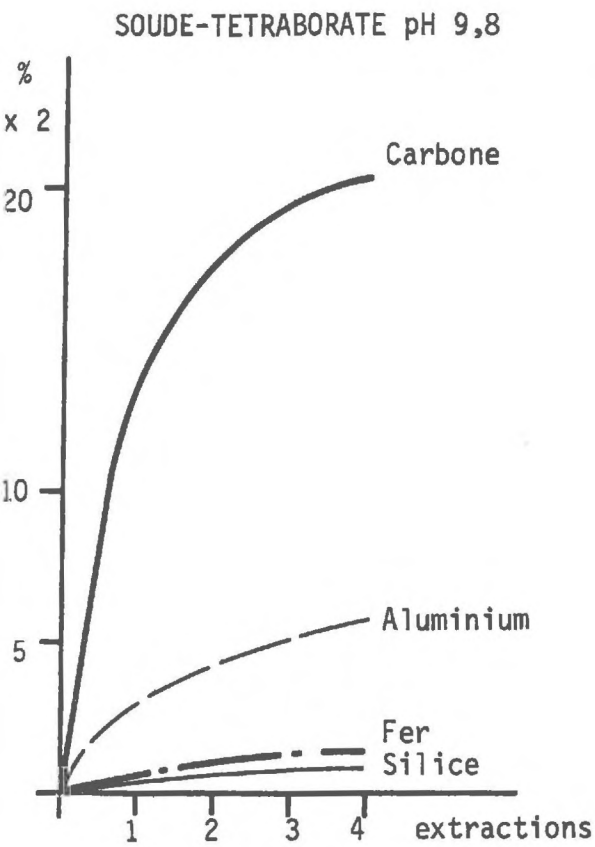


Tableau IIg - Les complexes organo-minéraux

Echantillons	Prof. cm	Fe % O.D.	Al % O.D.	Fe I+II+III	Fe dith.	Al I+II+III
<u>Andosol type 865</u> Mercoeur - Chaîne des Puys						
865 ₁	0-10	58,8	70,8	6	67	74
865 ₂	10-25	64,9	69,6	3	69	87
865 ₄	40-60	63,5	69,9	2	53	67
865 ₅	60-80	58,1	63,4	2		90
<u>Andosol brunifié 1236</u> Marlieux - Cantal						
1236 ₁	0-20	56,9	35,5	20		78
1236 ₂	20-40	58,3	49,7	9		97
1236 ₃	40-80	66,6	59,1	1		87
<u>Sol andopodzolique 716</u> Puy de Dôme						
716 ₁	0-15	15,3	17,4	11		21
716 ₂	15-45	19,9	29,9	15		30
716 ₃	45-55	25,3	52,7	9		101

En ce qui concerne la troisième extraction, il n'est pas évident a priori, que l'aluminium dissous par la soude est, dans le sol, lié au carbone. C'est pourquoi nous avons établi une droite de régression entre les deux valeurs (figure 4) qui passe par l'origine. Ceci signifie que dans les sols étudiés, l'aluminium extrait ne provient que des complexes organo-minéraux et que dans les andosols les plus évolués, la quasi totalité de l'alumine amorphe s'y trouve engagée. Ce fait est très important, il convient de le souligner.

Après beaucoup d'autres auteurs, WADA et AOMINE, en 1973, ont dit que l'aluminium extrait par le réactif citrate-dithionite était probablement à attribuer au complexe humus-allophane. Nous avons, quant à nous, provoqué la dissolution de la quasi totalité de l'alumine de l'ensemble amorphes-allophane, en extrayant les composés humiques alcalinosolubles. Rappelons en outre que la silice est également en partie dissoute à cette occasion, bien que moins rapidement (courbe cumulative de la figure 2).

Nous retrouvons ici une conclusion déjà exprimée à propos de l'oxydation de la matière organique totale (Première partie, Granulométrie). De même que l'oxydation de la matière organique facilite l'extraction des amorphes par un simple lavage acide (HCl 4N, 5' à froid), de même l'extraction des composés humiques est accompagnée par la dissolution de l'alumine amorphe qui, à cette occasion, apparaît plus liée au carbone qu'à la silice.

c) Discussion et conclusions partielles

Avant d'aborder les résultats d'âge apparent, il paraît nécessaire de faire le point à partir de ces premières données.

Nous avons tout d'abord retrouvé les caractères classiques des andosols où le carbone abondant est en majeure partie humifié sous forme de composés organiques très solubles dans les liqueurs alcalines.

La première moitié des composés humifiés s'est avérée être constituée de complexes peu polymérisés, facilement dispersables à cause de leur faible charge minérale (surtout alumineuse).

La seconde partie apparemment spécifique des andosols, est plus difficilement extractible, plus polymérisée, et semble engagée dans une combinaison où les composés organiques sont minoritaires par rapport aux gels minéraux alumineux et ferriques.

La cause du plus grand degré de polymérisation de cette dernière fraction n'est pas clairement établie. En effet, certains auteurs ont admis, après les études expérimentales de KYUMA et KAWAGUCHI (1964) sur le brunissement des tanins de noisetier, qu'il s'agissait d'un phénomène catalysé par les allophanes. TOKUDOME et KANNO (1965), ainsi que de nombreux autres auteurs (KOSAKA *et al.*, 1962 ; KOSAKA, 1963 ; KOBO, 1964 ; BIRREL, 1964 ; TAN, 1966 ; LUNA, 1969 ; KUMADA et KATO, 1970) ont constaté le haut degré d'aromaticité des composés humiques de certains andosols (Humic Allophane Soils) et vont même jusqu'à comparer ces sols à des chernozems.

Nous avons nous-même fait un rapprochement entre le haut degré de polymérisation des composés extraits par la soude à pH 12 de la troisième extraction et leur liaison avec l'alumine amorphe dont une grande partie est extraite en même temps que ces acides humiques.

Mais cette explication n'est finalement pas très satisfaisante, car nous devrions alors avoir une corrélation entre la teneur en allophane et le degré de polymérisation. Or, dans les andosols jeunes, la teneur en allophane est déjà élevée, et le degré de polymérisation bas, comme l'ont admis WADA et AOMINE (1973) et comme nous avons pu le constater nous-même.

Par contre, comme nous allons le voir, les mesures d'âge apparent et les examens en microscopie électronique nous ont montré que cette fraction humique condensée était à la fois ancienne et protégée de la biodégradation par les composés fulviques plus récents et plus accessibles d'une part, et par leur environnement minéral d'autre part.

C'est pourquoi nous pensons que nous pouvons distinguer dans les andosols, deux types de composés organiques dont la formation et le rôle dans la pédogénèse sont foncièrement différents :

- des complexes facilement dispersables, peu polymérisés, aptes à la biodégradation à cause de leur faible charge minérale,

- des complexes très stables qui ont pu évoluer vers des formes plus condensées dans la mesure où ils étaient à l'abri des processus de biodégradation à cause de leur environnement minéral protecteur.

2.3.- Temps moyen de résidence du carbone des fractions carbonées

a) Généralités

Avant d'aborder l'interprétation proprement dite, il est nécessaire de rappeler les notions et définitions sur lesquelles est basée l'utilisation des mesures de radioactivité naturelle du carbone du sol.

L'établissement du rapport entre l'activité spécifique de l'échantillon et celle d'un standard contemporain conduit à attribuer à la fraction carbonée un "âge apparent" exprimé en années par rapport à l'époque actuelle.

Dans les sols (B. GUILLET, 1972 ; SIMOES-LOBO, 1972), ce temps ainsi mesuré correspond à un temps moyen de résidence (T.M.R.) du carbone dans le sol, temps compris entre le moment où la molécule arrive en provenance de végétaux ou organismes vivants, et celui où elle quitte le sol sous forme de CO₂ sous l'action de la microflore.

Ce temps de séjour est donc fonction de la rapidité des processus de biodégradation, humification, minéralisation. Il traduit donc en définitive la stabilité du complexe organo-minéral.

b) Remarque méthodologique

En procédant à la moyenne pondérée des âges obtenus, nous avons noté un "rajeunissement" systématique par rapport à l'échantillon total. Ceci peut être dû à plusieurs causes :

- la présence de débris végétaux, même après l'élimination à sec par tamisage sous courant d'air ;
- la carbonatation de la soude, au cours de l'extraction.

Il faudrait, pour que la carbonatation de la soude "rajeunisse" l'humus, qu'il y ait un échange isotopique actif avec les radicaux carboxyles et, en outre, déplacement de l'équilibre de la réaction de carbonatation. Cet effet reste à étudier dans le détail car il est susceptible de rajeunir sélectivement les molécules riches en groupements fonctionnels. Cependant, ces réserves ne sont pas de nature à modifier l'interprétation des résultats.

c) Résultats et interprétation (tableau II₁₀)

Les composés humiques de l'andosol type sont tout d'abord caractérisés par une grande stabilité. Dans la plupart des sols, les temps moyens de résidence sont bien inférieurs (GUILLET, 1972 ; CAMPBELL et al., 1967 ; MARTELL et PAUL, 1974).

Dans les sols bruns où l'activité biologique est très grande, les temps moyens de résidence sont généralement inférieurs à 500 ans. Dans les podzols climaciques des Hautes-Vosges, les temps moyens de résidence des horizons où la matière organique est la plus stable, ne dépassent guère 2000 ans.

Or, nous voyons ici que dans l'horizon A₁, le temps moyen de résidence est d'environ 1600 ans et dans l'horizon (B) de 3000 ans. Rappelons que nous avons noté, dans l'étude écologique, que dans les horizons les plus profonds, cette valeur approche 4000 ans.

TABLEAU II₁₀. Temps Moyen de Résidence (T.M.R.) des fractions carbonées

Echantillons	% du C total	T.M.R.	Sol total T.M.R.		
			Calculé	Mesuré	
a) Extraction des complexes					
Mercoeur : Andosol n° 865 horizon (B) 40-50 cm					
EI + EII	24,4	2110 ± 80	} 2760 ± 80	3000 ± 80	
EIII	50,8	2980 ± 80			
EIV + EV	9	3400 ± 100			
Humine insoluble	16	2900 ± 70			
b) Fractions de l'humus					
Mercoeur : Horizon A ₁ 20-30 cm					
AF ₁	15	650 ± 70	} 1295 ± 80	1680 ± 80	
AF ₂	13	1330 ± 70			
AH	13	1510 ± 70			
Humine totale	45	1460 ± 70			
Mercoeur : Horizon (B) 40-50 cm					
AF ₁	11	2130 ± 80	} 2730 ± 80	3000 ± 80	
AF ₂	12,4	2580 ± 80			
AH — hydrolysable	17,5	2760			1830 ± 80
AH — non hydrolysable					3,5
Humine — hydrolysable	55,5	2870			2340 ± 80
Humine — non hydrolysable					27
					14
					29,5

Tabl. II₁₀ a) : Extraction des complexes

Considérons maintenant les résultats obtenus à partir des extractions successives. On trouve des fractions de stabilité croissante jusqu'à l'humine solubilisable (IV + V).

L'humine résiduelle a un âge apparent un peu moindre mais, cela a déjà été noté, ce fait n'est pas étonnant puisque cette fraction contient toujours des débris végétaux organisés dont certains peuvent être actuels (HETIER et al.; 1974).

Tabl. II₁₀ b) : - Fractions de l'humus

Ce premier résultat est confirmé par ceux du tabl. II₁₀ b) où l'on voit que les fractions les moins polymérisées sont aussi celles qui subissent les cycles de biodégradation les plus rapides.

Les fractions fulviques qui ne précipitent pas par simple augmentation du pH* sont activement biodégradées dans l'horizon de surface. On peut en conclure qu'elles sont vraisemblablement plus solubles dans le sol. Dans l'horizon profond par contre, il semble bien que la quasi totalité des composés humiques soit dans un état très stable.

- Fractions hydrolysables

Ajoutons également que ce résultat est confirmé par les datations des fractions hydrolysables (par HCl 6N) et non hydrolysables des acides humiques et de l'humine. La partie hydrolysable des acides humiques est peu importante (1/5 du total des acides humiques), mais presque aussi stable que les acides fulviques dans leur ensemble (1830 ans pour 2130 ans).

Dans l'humine, les deux fractions sont à peu près équivalents en quantité, mais la fraction hydrolysable est également plus "jeune" d'environ 900 ans (2300 ans contre 3200 ans). Dans la mesure où cette fraction non hydrolysable est en partie au moins constituée de débris végétaux, il est probable que ceux-ci seraient en quelque sorte "fossilisés" depuis le début de la pédogénèse, au sein des coprécipités organo-minéraux les plus stables.

Cette interprétation rejoint le rapprochement que nous avons fait, entre l'âge des pollens et l'âge ¹⁴C, car ces pollens anciens sont également fossilisés et, de par leur nature, sont à situer dans la fraction non hydrolysable de l'humine.

d) Discussion et conclusions partielles

Comme nous allons le voir dans l'étude microscopique, les deux principales fractions carbonées que nous avons déterminées, n'ont pas une position quelconque au sein des agrégats de la taille des limons, qui forment la plus grande partie de la masse des andosols.

La fraction fulvique relativement vulnérable aux processus de biodégradation, est en position externe et semble englober indifféremment tous les éléments figurés organiques ou minéraux du sol.

* L'existence de ces deux fractions fulviques a été remarquée par SEQUI et al. (1972) et plus récemment, par ZUNINO et al. (1974).

La fraction humique, relativement plus stable, peu biodégradable, est en position interne et plus exactement, forme, avec la majeure partie de l'ensemble amorphes-allophane, une sorte de gangue autour (et dans ?) de petites sphérules dont une bonne partie des noyaux s'est avérée de nature halloysitique.

Sur la base de ces observations, nous avons élaboré une interprétation d'ensemble que l'on peut résumer dans une structure schématique qui intègre toutes les connaissances acquises au cours de l'étude. Ce modèle schématique figure en conclusion de l'étude microscopique des constituants. Notons qu'il s'agit d'un modèle à une échelle toute autre que le modèle moléculaire des "noyaux" humiques aromatiques et des chaînes latérales fulviques aliphatiques.

Ce modèle traduit avec plus ou moins d'exactitude l'organisation du complexe organo-minéral tel qu'on peut l'observer sur un échantillon de sol sec prélevé en été.

Mais, ainsi que nous le rappellent les résultats des mesures de temps de résidence du carbone dans les diverses fractions organiques, l'activité biologique du sol reprend constamment ces divers éléments et les modifie. Il faut se souvenir que la stabilité observée grâce aux mesures de ^{14}C est une moyenne pour le groupe de substances carbonées considérées, dont certaines parties peuvent être beaucoup plus "vieilles" que d'autres. Autrement dit, il s'agit d'une stabilité statistique, certaines fractions ayant moins de chances d'être dégradées que d'autres.

Or, généralement, la résistance à la biodégradation des molécules carbonées n'est attribuée qu'à leurs propriétés chimiques. Dans le cas des andosols, on peut ajouter à cela un facteur structural.

En effet, la probabilité pour qu'une molécule carbonée soit biodégradée sera d'autant moins grande que celle-ci occupera une position plus interne dans la structure "concentrique" des précipités organo-minéraux.

Inversement, on pourrait dire que l'activité biologique du sol s'effectuera le plus souvent aux dépens des molécules carbonées des couches externes qui sont aussi les plus récentes, alors que les molécules les plus internes seront plus rarement biodégradées.

Il est donc normal d'admettre que, par simple vieillissement, elles peuvent atteindre un certain degré de polymérisation.

Il est bien évident que la mesure des temps de résidence des fractions fulviques et humiques ne suffit pas à elle seule à établir l'antériorité de ces dernières. Mais il faut noter que les rares mesures d'âge apparent de fractions humiques et fulviques effectuées ne donnent pas systématiquement des "âges" supérieurs aux fractions humiques. On observe même parfois l'inverse (SIMOES-LOBO, 1972) ou des âges non significativement différents dans les sols ayant une bonne activité biologique.

Par contre, dans certains sols, des fractions carbonées semblent pouvoir échapper durant très longtemps à toute biodégradation, comme les chernozems ou certains sols polyphasés (TURENNE, communication personnelle).

Mais la confrontation de tous les résultats peut difficilement s'expliquer sans admettre l'antériorité des fractions humiques.

En effet, nous avons vu que la fraction humique est rassemblée dans de petites sphérules et très liée à une grande quantité de matière minérale. D'autre part, nous verrons ultérieurement, au cours des expériences d'incubation, que cette fraction humique peut se former rapidement lorsqu'il reste des sites d'adsorption susceptibles de fixer les composés humifiés.

Enfin, le fait, observé dans le Cantal, de la concordance entre l'âge apparent mesuré par le ^{14}C et l'âge absolu donné par les pollens, milite en faveur de l'insolubilisation rapide des composés humiques. Ce phénomène serait suivi d'une longue phase de stabilité au cours de laquelle la matière organique n'est presque plus renouvelée par les cycles biologiques.

C'est sur l'ensemble de ces faits qu'est basé le modèle qui sert de point de référence à toutes nos interprétations.

3.- CONCLUSIONS D'ENSEMBLE

Comme tous les andosols, les sols types que nous avons tenté de caractériser sous l'aspect des caractères des complexes organo-minéraux, sont des sols riches en matière organique humifiée dont la plus grande partie est extractible par les réactifs alcalins courants.

Cependant, grâce au fractionnement des extractions, nous avons pu voir que deux fractions organiques coexistent dans les andosols, avec des propriétés assez différentes pour que l'on puisse penser qu'elles ne dérivent l'une de l'autre.

La fraction la plus facilement dispersable est peu polymérisée et peu chargée en matière minérale.

La fraction la plus difficile à disperser est plus polymérisée et liée à la majeure partie de l'aluminium de l'ensemble amorphes-allophane.

Dans les deux cas, le principal agent d'insolubilisation des composés humifiés des andosols est l'aluminium, ce qui vient confirmer les études antérieures (DUCHAUFOR, 1973).

III.- ETUDE MORPHOLOGIQUE AU MICROSCOPE ELECTRONIQUE

Pour simplifier l'exposé, nous avons regroupé à la fin de ce chapitre consacré à l'étude des constituants du complexe d'altération, toutes les photographies choisies en vue d'illustrer l'état de ces constituants aux différentes étapes des extractions de la matière organique et de l'ensemble amorphes-allophane. De plus, ces photographies constituent également, en grande partie, la base à partir de laquelle a été élaboré le schéma de structure de l'agrégat type de l'andosol.

Nous envisagerons successivement les étapes du processus d'extraction des complexes organo-minéraux, puis celles de l'extraction des amorphes. Une troisième planche est consacrée à l'examen détaillé des divers aspects de la matière minérale amorphe héritée et néoformée.

Enfin, la dernière planche rassemble quelques exemples de l'aspect de la phase argileuse.

1.- MATERIEL ET METHODES

La plus grande partie des photographies de ces quatre planches correspond à des échantillons des deux andosols types, Mercoeur 865, Chaîne des Puys et Marlieux 1236, Cantal. Cependant, dans certains cas où la qualité des clichés était défectueuse, nous avons utilisé des photographies provenant de sols du même type, dans la mesure où l'aspect représenté était assez général. Les numéros de sols concernés sont mentionnés dans le texte.

Toutes les photographies de microscopie électronique à balayage ont été prises sur le microscope CAMECA-MOB (collaboration M. KOHLER), alors que les examens par transmission ont été faits, soit au microscope JEOL JEM (collaboration MM. DECLE et VIGNERON) ou Philips (Collaboration Mme TRAUTH).

2.- RESULTATS - INTERPRETATION

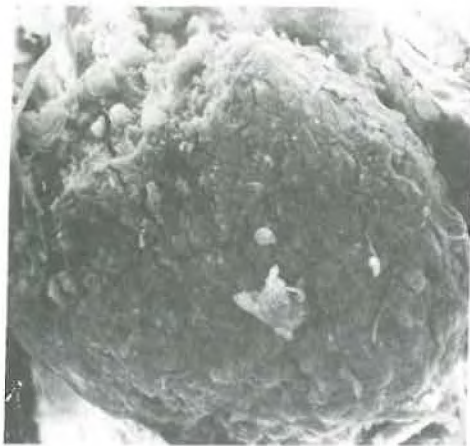
2.1.- Contrôles optiques au cours des extractions successives de la matière organique (Planche A)

Les modifications entraînées au cours des diverses phases de l'étude du complexe organo-minéral nous fournissent en contrepoint des renseignements indispensables sur son organisation, la disposition dans le sol des diverses fractions extraites.

Rappelons que le trait micromorphologique fondamental des andosols est leur organisation en pseudo-particules de la taille des limons ou des sables fins. Au microscope optique, ces pseudo-particules apparaissent composées d'un plasma isotrope et de quelques rares éléments figurés, débris végétaux et minéraux primaires en cours d'altération (cf. Première partie, micromorphologie).

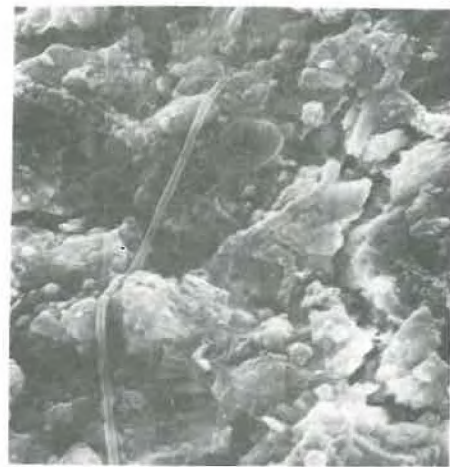
Au microscope électronique à balayage, on retrouve ces petits agrégats dont les tailles varient ici de 5 à 50 μ (Photo 1). A un grossissement plus fort (Photo 2), la surface se révèle composée d'un mélange hétérogène d'éléments figurés minéraux et végétaux (y compris la présence d'un filament mycélien), qui sont en partie noyés dans un ciment indifférencié.

PLANCHE A: EXTRACTION DES COMPLEXES ORGANO-MINÉRAUX



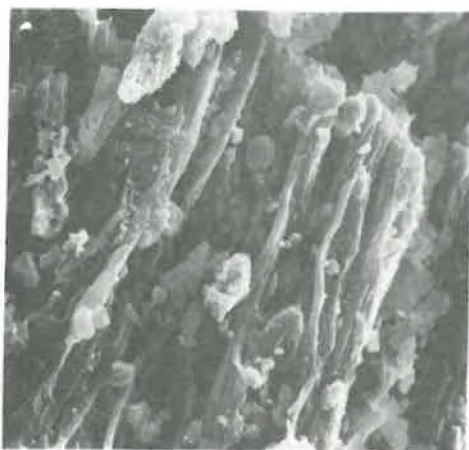
10 μ

1



5 μ

2



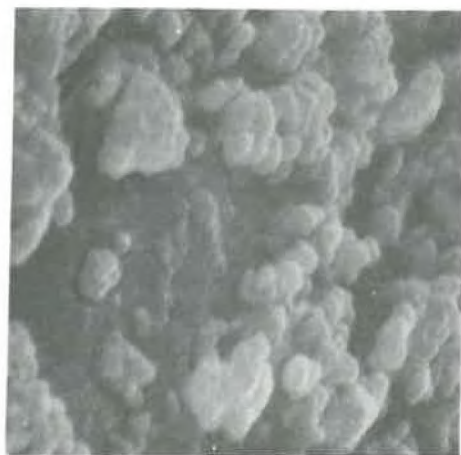
6 μ

3



1 μ

4



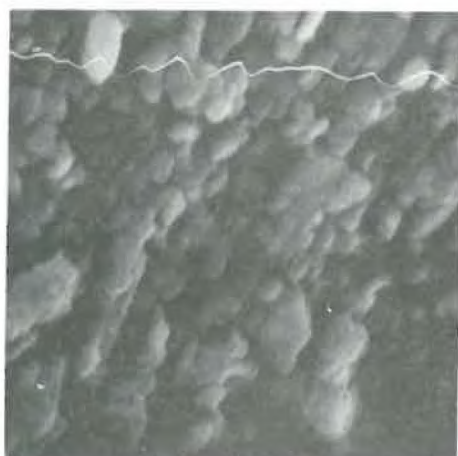
1 μ

5



1 μ

6



1 μ

7



1 μ

8

Après la séparation densimétrique, les aspects de la fraction légère et lourde sont bien différents. On reconnaît bien, sur la photo 3, la structure cellulaire d'un gros débris végétal, alors que la photo 4 nous montre quelques minéraux revêtus d'un abondant précipité aux contours arrondis.

Après les extractions I et II, les revêtements perdent leur aspect mamelonné et prennent plutôt un aspect en grappe d'éléments arrondis dont la taille est de l'ordre de $0,3\mu$ (photo 5).

Après l'extraction III, l'aspect change complètement. Tous les éléments sont recouverts par l'abondant précipité d'hydroxyde ferrique qui prend un aspect caractéristique "en dentelle" (photo 6) et qui provient de la dissociation des complexes les plus stables.

L'élimination du fer par le traitement dithionite restitue un aspect (photo 7) différent de celui de la photo 5 : la taille des éléments arrondis est plus réduite ($0,1-0,2\mu$) et ils sont isolés les uns des autres.

La photo 8 (après attaque HF-HCl) montre l'aspect d'un minéral aux arêtes vives, parfaitement débarrassé de tout granule. En outre, à ce stade subsistent de petits débris végétaux correspondant à une partie de l'humine insoluble dite humine "séquestrée". Comme nous l'avons vu, certains de ces débris "fossilisés" par les complexes organo-minéraux flocculés sont presque contemporains du début de la pédogénèse.

En étudiant ces granules par transmission (cf. Planche D), nous avons constaté que beaucoup d'entre eux présentaient une structure de glomérules feuilletés, tout à fait semblables à celle des halloysites observées depuis fort longtemps dans de nombreux sols volcaniques par des auteurs que citent ASKENASY et al. (1973) ou SIEFFERMANN (1969).

Ces glomérules prennent l'aspect de "revêtement" tapissant les minéraux (photo 5) qui est celui d'un culot de centrifugation où les éléments les plus fins se déposent sur les plus grossiers, mais il est bien évident que dans le sol, les éléments fins, et en particulier les glomérules d'halloysite, peuvent occuper une position quelconque au sein de l'agrégat.

Nous avons émis l'hypothèse de la localisation des acides humiques anciens et stables autour des glomérules d'halloysite pour tenir compte du fait qu'après les extractions I et II, il reste 50 % du carbone alcalino-soluble, et que le seul changement morphologique qui accompagne la dissolution de ce carbone (ainsi que celle de l'alumine et du fer correspondants) réside dans la diminution de la taille des glomérules.

2.2.- Elimination des ciments organiques et minéraux (Planche B)

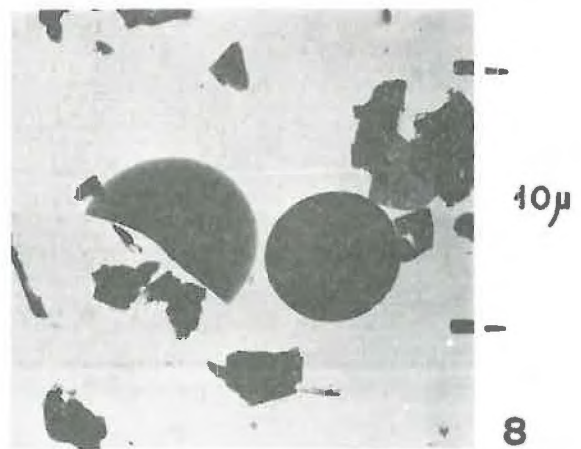
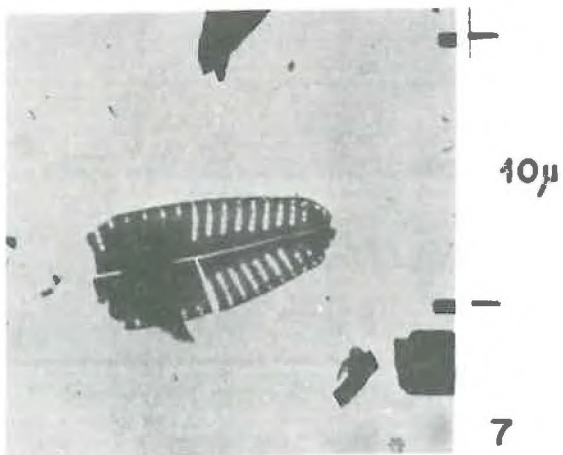
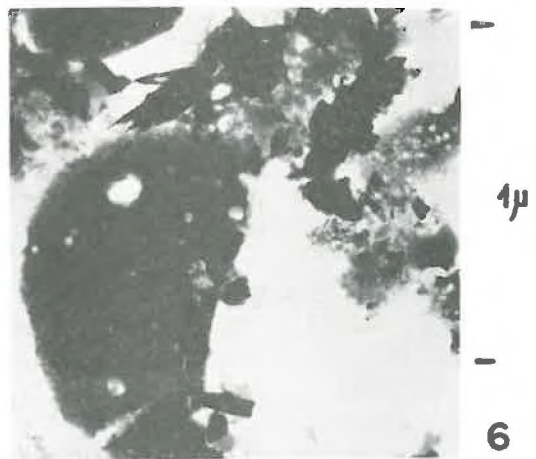
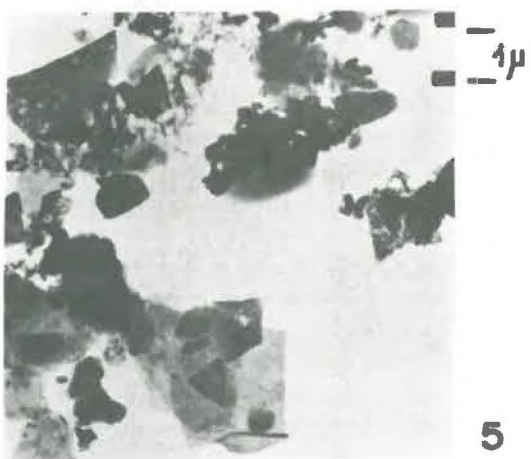
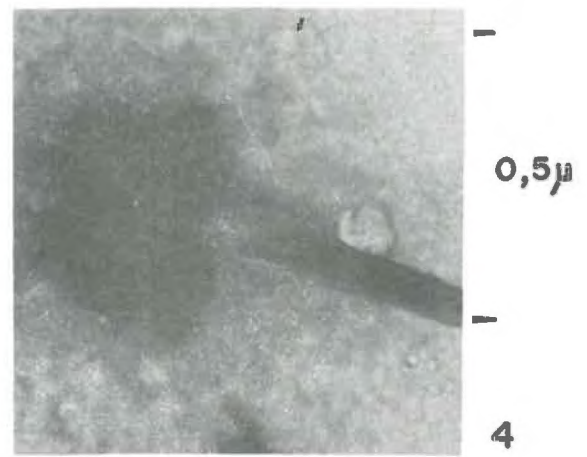
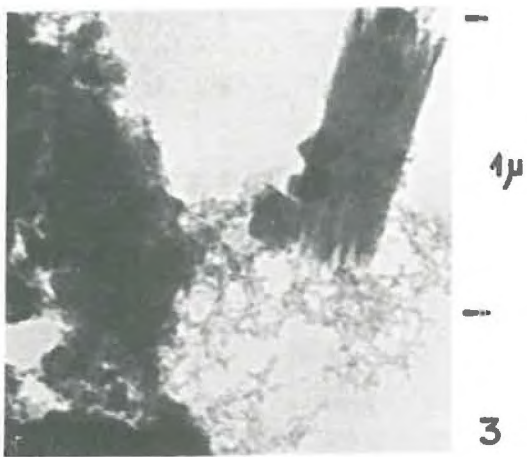
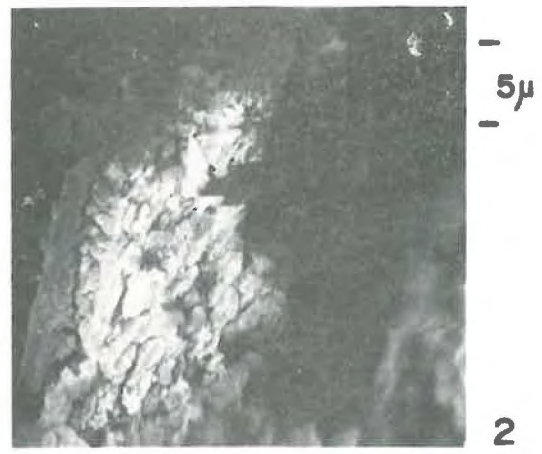
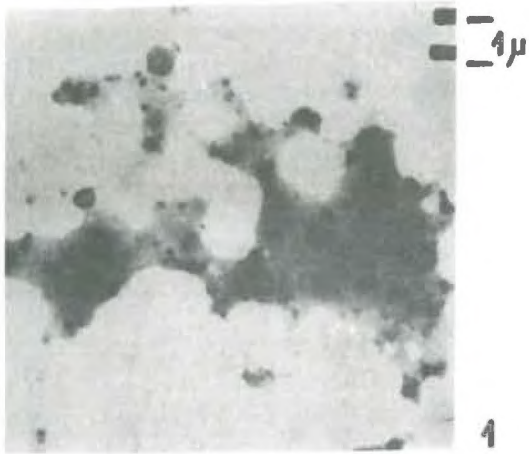
a) Sol non traité (Photo 1 : Tenusset n°494 ; Photo 2 : Marlieux n°1236)

Les minéraux sont enrobés dans un plasma organo-minéral très semblable aux revêtements amorphes décrits par JONES et UEHARA (1973).

b) Traitement HClONa (photos 3 et 4 : Mercoeur n°865)

Après ce traitement assez sélectif de la matière organique, les revêtements prennent un aspect lacunaire. Notons en outre la présence d'un minéral de type mica sur la photo 3 et d'une halloysite tubulaire sur la photo 4.

PLANCHE B : EXTRACTION DES AMORPHES



c) Traitement complet (Photos 5 et 6, 7 et 8 : Mercoeur 865)

Les minéraux et verres primaires, ainsi que les argiles ont des contours bien nets. On voit aussi des disques d'opale et des tests de diatomée assez fréquemment (Photos 7 et 8) comme dans beaucoup d'andosols (SHOJI et MASUI, 1969 ; SIEFFERMANN, 1969) et d'autres débris qui sont sans doute en partie des phytolites (TWISS et al., 1969).

Cette première série de photographies nous montre que *l'essentiel de la fraction amorphe extraite par le réactif O.D. est constitué de précipités organo-minéraux qui cimentent tous les éléments figurés du sol.*

Rappelons que la dissolution de ces revêtements correspond à celle de la totalité des amorphes (Fe, Al, Si) y compris l'imogolite.

Rappelons également que cette dissolution est accompagnée de la perte de toutes les propriétés des andosols attribuées aux allophanes : capacité d'échange et surface spécifique élevée par exemple, ainsi que d'une perte en poids importante (jusqu'à 80 à 90 % du poids initial dans l'horizon (B) de l'andosol type).

Les constituants que nous pouvons donc observer après ces traitements ne seront pas assimilables à de l'allophane puisqu'ils n'en ont plus les propriétés.

2.3.- Détail des éléments amorphes : Planche C

Sur la planche C, nous avons regroupé des photographies montrant mieux le détail de la morphologie des éléments amorphes.

a) "Allophane et Imogolite"

Les quatre premières photos montrent l'aspect de l'allophane telle que la définit YOSHINAGA, auteur des clichés, pour qui les trois premiers échantillons (1. Mercoeur ; 2. Marlieux ; 3. Le Bouchet) sont "highly allophanic". Dans cette dispersion acide (pH 4 milieu HCl), l'imogolite est également dispersée et forme l'armature des "ponts" qui maintiennent l'échantillon au-dessus des perforations de la grille.

La quatrième photo correspond à l'horizon profond du sol podzolique de Lusclade, dont la fraction fine est composée d'argile et d'imogolite.

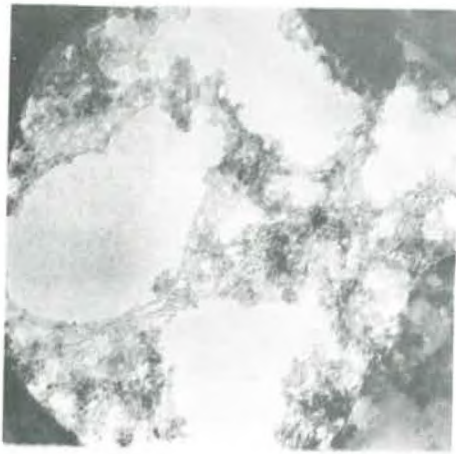
Le fait essentiel à retenir de ces observations d'amorphes à l'état presque naturel (prétraitement H₂O₂) est que le constituant auquel est attribué le qualificatif d'allophane apparaît sous forme de très petits granules (50 à 200 Å). Ce faciès correspond bien à la définition morphologique de KITAGAWA qui explique les propriétés de surface et la rétention de l'eau par la très petite taille des granules.

En ce qui concerne la silice et l'alumine, leur composition est celle d'un mélange dont le rapport SiO₂/Al₂O₃ moyen varie entre 0,5 et 1.

b) Verres et billes

Sur cette partie de la planche C, nous avons réuni les quatre principaux aspects des éléments sphériques que nous pouvons rencontrer dans les sols après traitements d'élimination des amorphes.

PLANCHE C : ALLOPHANE ET IMOGOLITE



0,1μ

1



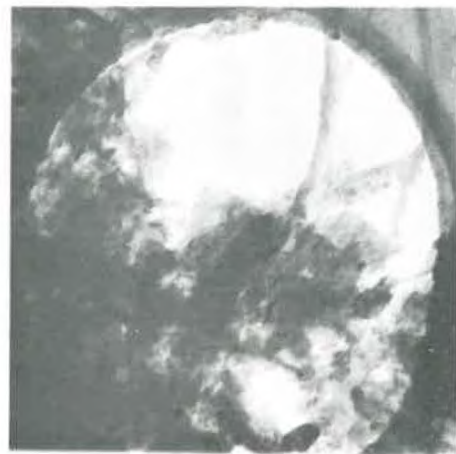
0,1μ

2



0,1μ

3



0,1μ

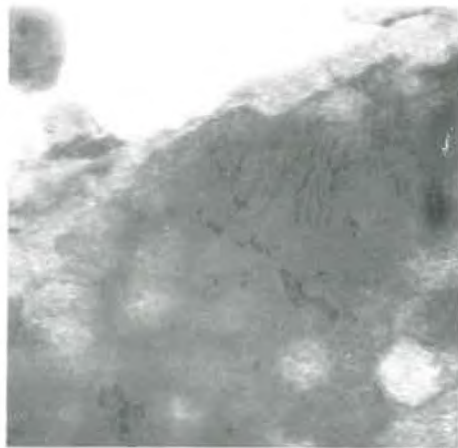
4

VERRES ET BILLES



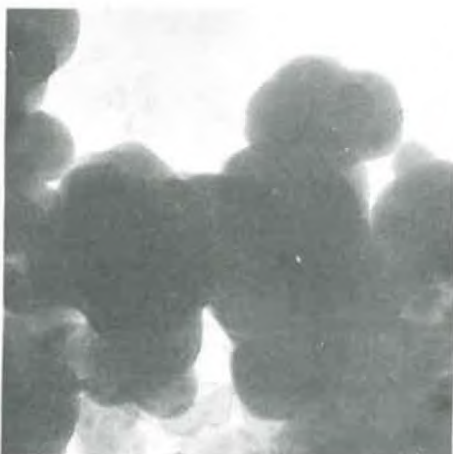
0,5μ

1



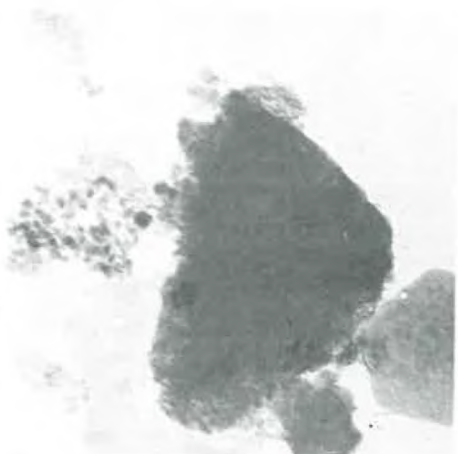
0,1μ

2



0,5μ

3



0,5μ

4

Sur la photo 1, on voit un verre granulaire qui est en train de "perdre" ses billes dans le milieu.

La deuxième photo montre, dans le coin supérieur gauche, une bille qui est issue d'un fragment de verre vésiculaire.

La troisième photo correspond à un faciès de bille très particulier, qui semble issu d'un artefact analytique. Ces grosses billes régulières, lisses et sans structure interne, ont été observées après un traitement à la soude, suivi d'un lavage à l'eau. C'est pourquoi nous pensons qu'il s'agit là d'un faciès de précipitation de gel alumineux ou silico-alumineux. Nous verrons plus loin que de tels faciès de précipitation massive peuvent apparaître au cours de la préparation des acides fulviques après extraction alcaline. De tels faciès ne doivent être confondus ni avec des halloysites glomérulaires, ni avec des billes héritées des verres qui ont un contour moins régulier et un aspect plus "détritique".

Enfin, la dernière photographie montre un détail des très petits granules qui subsistent parfois en petite quantité après le traitement oxalique, afin de souligner leur différence d'aspect et de taille avec les billes héritées des verres.

Compte tenu des contrôles effectués par la surface spécifique, les capacités d'échange et l'examen microscopique, il nous paraît évident que les propriétés particulières des andosols sont dues à l'abondance de ces très fins éléments très intimement mêlés aux composés humifiés.

Sachant que d'autre part on peut obtenir avec facilité des faciès sphériques à partir de précipités de gels, des propriétés de surface des gels artificiels préparés par nous-même et par d'autres auteurs, il nous paraît presque certain que la majeure partie de ces éléments très fins proviennent de la copré-
cipitation des éléments issus de l'altération avec les molécules organiques insolubilisées par l'excès de charge minérale. Ceci n'exclut pas la possibilité de formation de précipités exclusivement minéraux dans le cas où ce ne sont pas des solutions organiques qui sont les agents de l'altération.

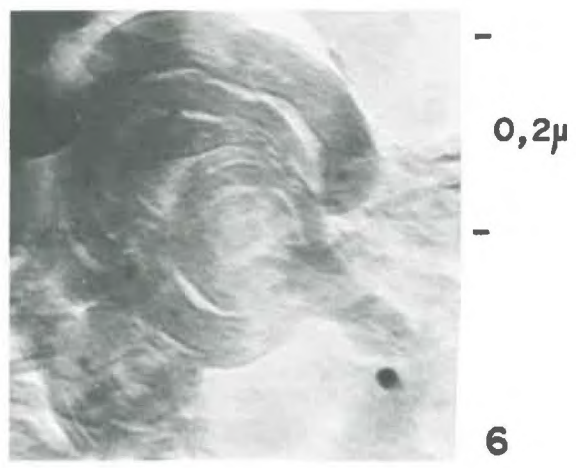
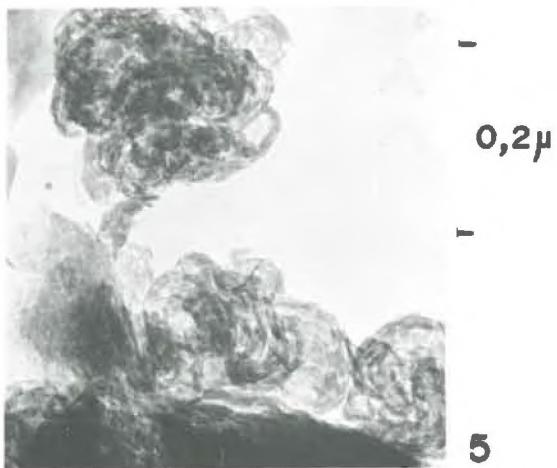
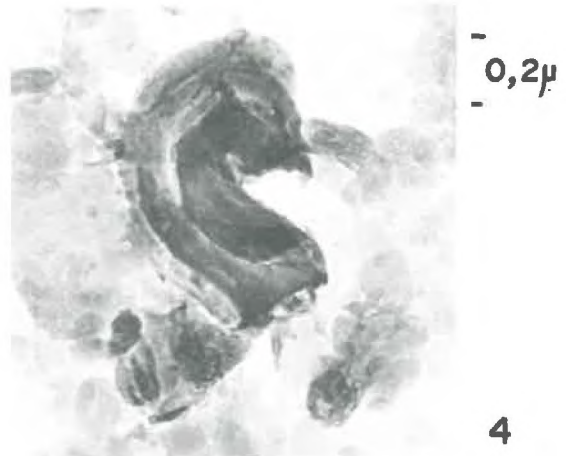
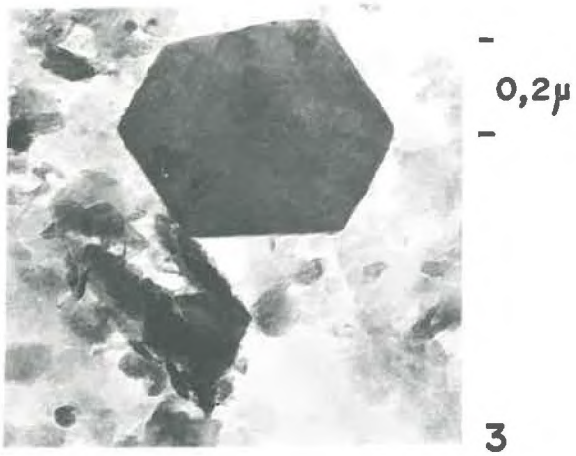
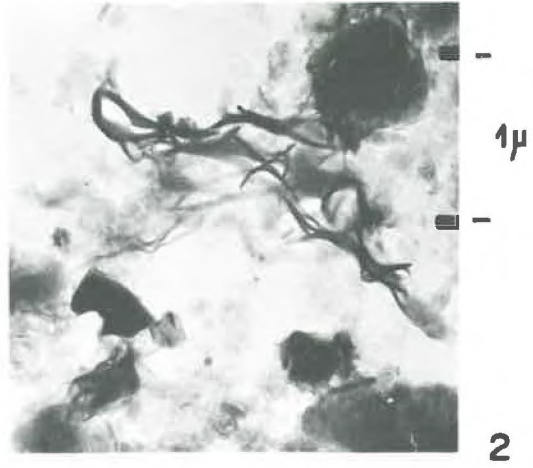
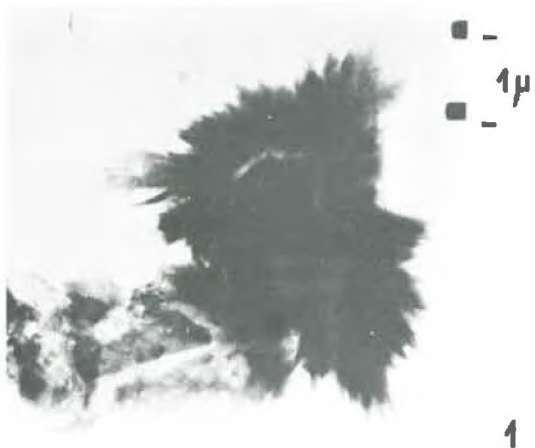
L'héritage des billes issues des verres est un phénomène important qu'il n'est pas question de mettre en doute, mais ce n'est pas le phénomène majeur de l'andosolisation. Il nous semble impossible de concevoir que de telles billes ne subissent pas, comme les autres minéraux primaires, une évolution par dissolution et reprécipitation au cours de la pédogénèse.

2.4.- Argiles (Planche D)

La photo 1 représente un agrégat de minéraux phylliteux regroupés autour d'un petit cube de magnétite. De tels agrégats sont facilement observables au microscope optique et semblent correspondre à la floculation lente que l'on observe après dispersion des argiles si l'on n'élimine pas la magnétite qui, étant très petite, se disperse avec les argiles.

La photo n° 2 correspond à un aspect assez inhabituel de la fraction argileuse : il s'agit d'une fraction composée presque exclusivement de montmorillonite ferrifère, sans doute héritée d'une préaltération volcanique antérieure à la pédogénèse.

PLANCHE D : ARGILES



La troisième photographie représente un cristal de kaolinite dont on peut observer de nombreux exemplaires après dissolution des composés fulviques relativement récents de la partie "externe" des ciments. A ce stade, on ne voit aucune halloysite glomérulaire.

Par contre, après l'extraction III, où sont dissous les acides humiques les plus anciens, on en voit en assez grand nombre. La photo 4 correspond à un échantillon des Canaries (n° 1213), mais nous l'avons fait figurer car elle illustre particulièrement bien l'aspect en coquille des halloysites glomérulaires qui sont fragiles et résistent assez mal semble-t-il, aux ultrasons. Ce même échantillon montre également comment pourrait se présenter la "gangue" organo-minérale qui semble entourer ces glomérules et les réunir en grappes comme nous l'avons vu dans la planche I.

Les deux dernières photographies montrent l'aspect des halloysites glomérulaires dans l'andosol type du Mercoeur (photo 5) ou de Marlieux, Cantal (photo 6).

Grâce aux très forts grossissements, nous avons pu observer, à la platine haute résolution, la structure interne des glomérules en feuillets enroulés non jointifs. Pour ASKENASY et al. (1973), les vides entre les feuillets sont à l'origine remplis par des substances amorphes solubles dans la soude 0,5 N à chaud, les parties externes du glomérules étant plus résistantes au traitement que les parties internes. Cette extraction n'est pas assez spécifique pour que l'on puisse connaître la nature exacte de ces parties amorphes solubles qui sont certainement silico-alumineuses et peut-être carbonées. Nous pouvons en tout cas émettre l'hypothèse que de la silice qui se dissout lentement mais régulièrement dans la soude 0,1 N employée pour l'extraction de la matière organique, correspond partiellement à ces substances amorphes des glomérules d'halloysite.

Nous verrons dans le chapitre suivant que cette hypothèse pourrait jouer un rôle important en liaison avec l'argilogénèse et la désilicification.

Les mêmes auteurs ont récemment observé la formation des glomérules d'halloysite au sein même des pores de verres vacuolaires (DIXON et al., 1974). Nous ne pouvons qu'enregistrer cette information (car nous n'avons pas, quant à nous vu de glomérules halloysitiques au sein même des verres) et noter qu'il s'agit d'un argument supplémentaire en faveur de l'hypothèse de la formation rapide et précoce de l'halloysite glomérulaire.

3.- DISCUSSION

L'interprétation des observations, au microscope électronique, des fractions au cours et après les extractions de matière organique et d'amorphes, nous a conduit à formuler deux hypothèses importantes.

La première concerne la localisation des acides humiques les plus condensés et les plus stables dans des sphérules argilo-humiques dont la partie centrale semble être fréquemment de l'halloysite glomérulaire, minéral assez abondant dans les andosols. Après extraction de la première moitié de l'humus peu condensé et facilement dispersable, il ne subsiste plus que des sphérules déposés par la centrifugation et la dessiccation, sur les éléments figurés minéraux et verres d'une part, débris végétaux d'autre part.

A notre connaissance, de tels sphérules argilo-humiques n'avaient pas encore été décrits. La raison en est très simple : la plupart des andosols ont été étudiés dans le but d'analyses minéralogiques après destruction de toute la matière organique.

La deuxième hypothèse dérive de l'observation des résidus en cours d'extraction. Cette technique nous a permis d'une part de constater que cette fraction humique était associée à la plus grande partie des amorphes et aux halloysites glomérulaires. D'autre part, les minéraux kaoliniques semblent facilement dispersables après l'élimination de la fraction fulvique. Cette constatation est importante pour l'interprétation. Elle peut également servir de point de départ à une méthode de dispersion sélective des argiles qui reste à mettre au point, mais qui pourrait donner une idée de la succession des processus de néoformation d'argile dans les sols volcaniques.

4.- CONCLUSION

En guise de conclusion, nous pouvons dresser l'inventaire des différents constituants de l'agrégat type de l'andosol et les faire figurer dans un schéma très simplifié donnant une idée de l'organisation de ces éléments (Planche E).

Nous avons deux groupes de substances, des particules minérales ou végétales, des ciments organo-minéraux :

Particules (Figure 1)

- Des minéraux primaires Feldspaths
 Augites
 Oxydes
- Des verres primaires et billes héritées Verres granulaires
 Verres vésiculaires
 Billes de diverse taille
- Débris végétaux : débris divers récents ou anciens (tels que les pollens)
- Des minéraux secondaires Halloysites glomérulaires et minéraux 2/1
 Plaquettes de kaolinite
 Fibres d'imogolite

Ciments (Figure 2)

Le ciment surtout organique (complexes facilement dispersables et biodégradables) enrobe indifféremment tous les constituants. C'est la fraction organique dite externe.

Le ciment surtout minéral (acides humiques difficilement dispersables et peu biodégradables) n'enrobe que les constituants libérés dès le début de l'altération, billes héritées et halloysites glomérulaires. Les kaolinites bien cristallisées n'étant pas revêtues de ces ciments.

C'est dans ces ciments organo-minéraux que se trouve la fraction minérale appelée habituellement "allophane". Dans l'état actuel des connaissances, il ne semble pas possible de dire si sa formation est antérieure ou non à la précipitation des acides humiques, mais toutes nos observations nous poussent à croire qu'il s'agit essentiellement d'un produit issu de la précipitation des éléments mis en solution à partir des constituants primaires.

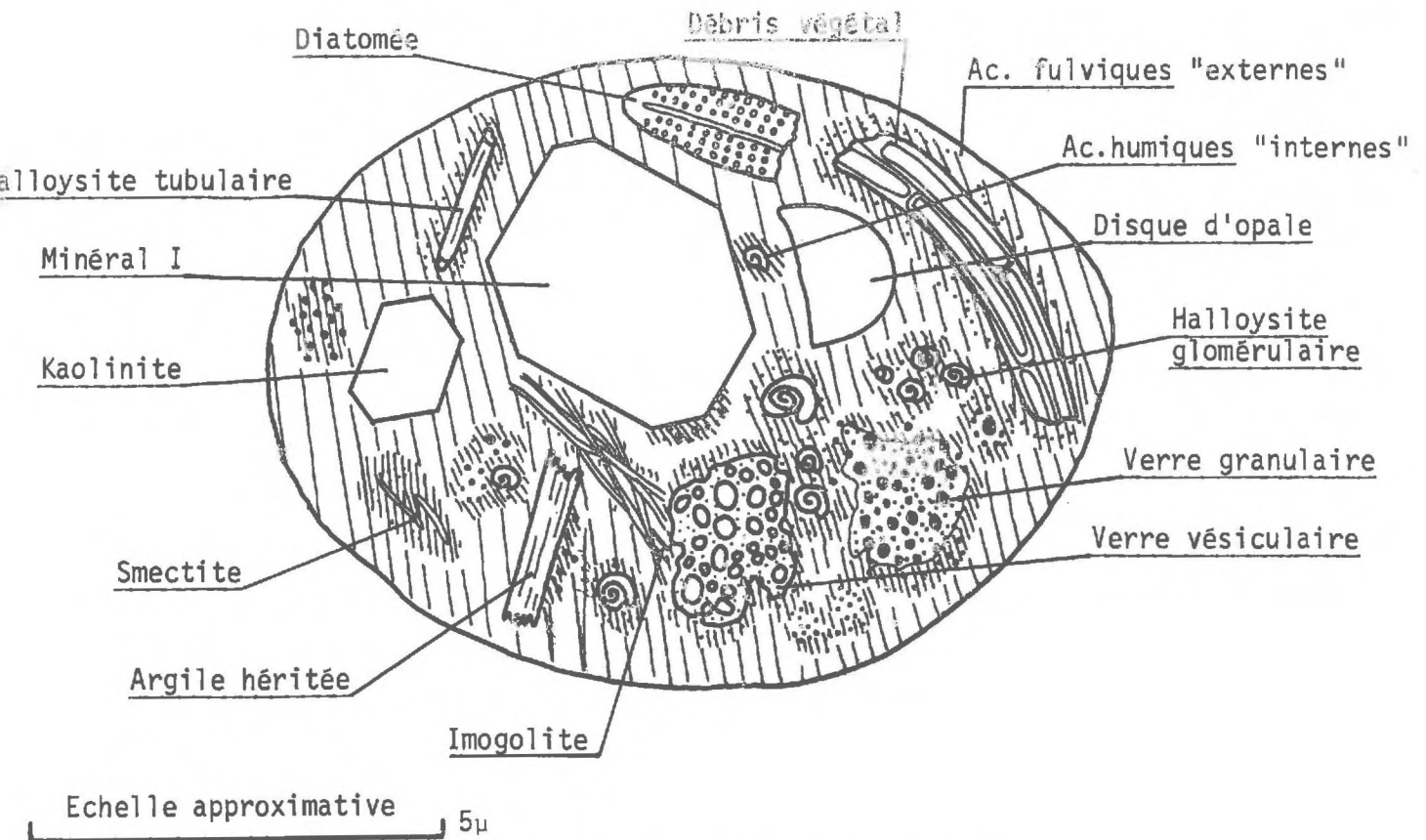


Figure 1.- Structure schématique de l'agrégat type

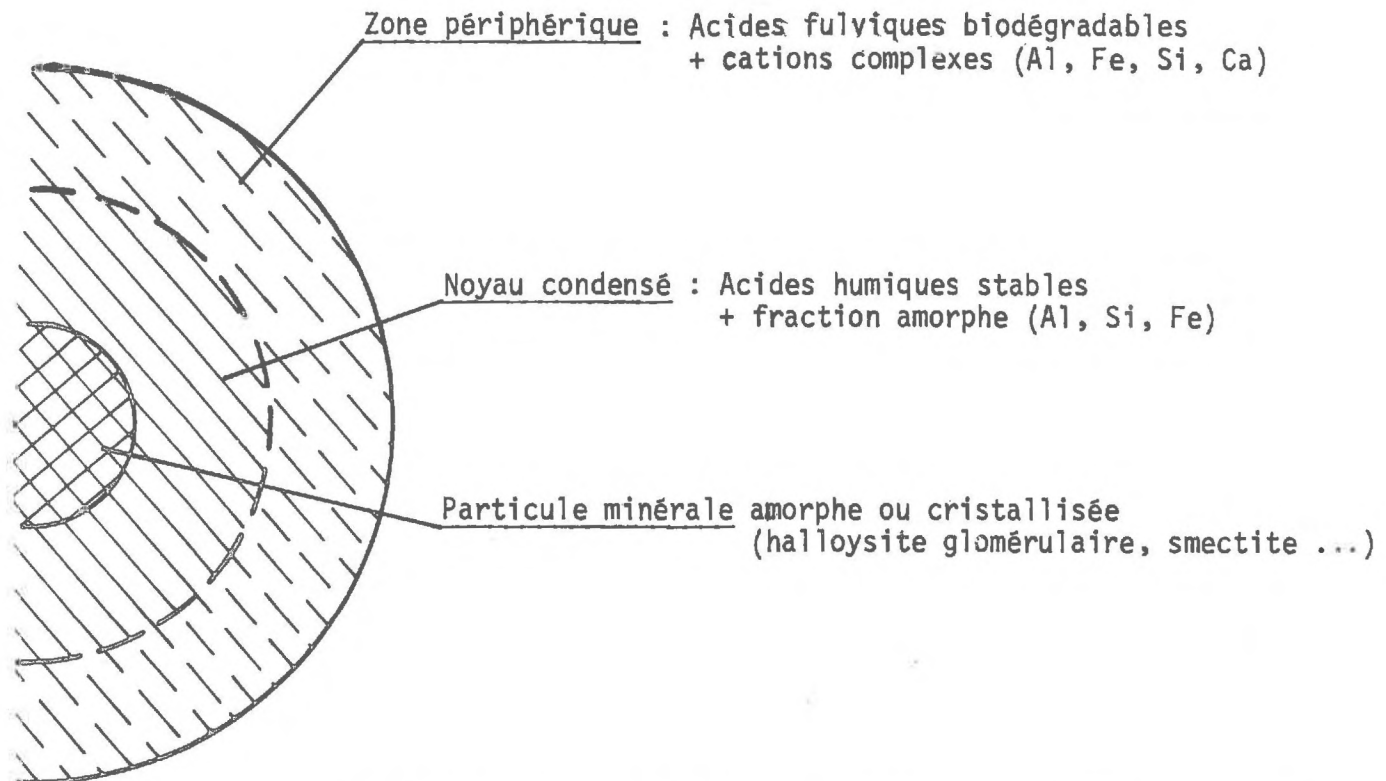


Figure 2.- Disposition schématique des composés humifiés dans le complexe organo-minéral

CONCLUSION A L'ETUDE DES CONSTITUANTS DU COMPLEXE D'ALTERATION

Avant d'aborder l'étude des mécanismes de l'andosolisation d'un point de vue dynamique, sur des bases à la fois analytiques et expérimentales, nous rappelons brièvement les principales conclusions acquises au cours de ce premier chapitre.

Dans le complexe d'altération, nous avons considéré quatre constituants importants :

- Les minéraux et verres primaires hérités ou peu transformés ;
- Les argiles cristallisées ;
- Les ciments organo-minéraux à dominante minérale ;
- Les ciments organo-minéraux à dominante organique.

La plupart des minéraux s'altèrent rapidement, sauf l'augite lorsqu'elle est en phénocristaux.

Les verres, en quantité relativement minime si on les définit cristallographiquement, s'altèrent un peu plus rapidement que les feldspaths. La première phase de cette altération fournit au sol, par désagrégation physique, des éléments sphériques qui pourraient bien être des germes de cristallisation de feldspath désordonnés (FIELDES, 1962-1966).

Les argiles peu abondantes, sont pour une part issues d'une phase très précoce de l'altération et ensuite englobées dans un ciment organo-minéral insoluble issu des premières phases de la pédogénèse. Par la suite, d'autres argiles hyposiliceuses semblent pouvoir se former dans les solutions du sol après la désilicification et la désaturation initiale, au cours d'une phase de stabilité durant laquelle l'altération est ralentie par l'effet protecteur des gangues d'altération.

Les ciments organo-minéraux à dominante minérale, en contact très intime avec les argiles formées au sein des roches-mères, sont biologiquement très stables et très anciennes à cause de leur position interne, de l'effet protecteur de l'environnement minéral et des composés organiques plus récents et plus accessibles.

Ces ciments organo-minéraux à dominante organique sont plus facilement biodégradables et leur charge minérale relativement faible correspond au ralentissement de l'altération qui se produit lorsque les éléments minéraux ne sont plus directement accessibles à l'action agressive des solutions organiques et de la microflore.

CHAPITRE II

ETUDE DYNAMIQUE

Après avoir étudié les principaux constituants du complexe d'altération des andosols, et plus particulièrement les amorphes et les composés organiques, nous allons maintenant aborder l'étude des mécanismes de sa formation et de son évolution. Pour cela, nous devons tout d'abord essayer d'évaluer l'ampleur des phénomènes qui interviennent au cours de l'andosolisation, ce qui nous permettra de caractériser géochimiquement le processus d'andosolisation.

Puis nous rapprocherons ces résultats des connaissances acquises sur la nature minéralogique des produits de l'altération, afin de formuler les principales idées et hypothèses que l'on peut avancer à propos de la genèse et de l'évolution des argiles.

Enfin, par un modèle expérimental simple, nous montrerons par quel mécanisme peut s'expliquer le phénomène géochimique majeur de l'andosolisation en climat tempéré :

la désilicification en présence de composés organiques

En ce qui concerne la fraction organique, nous verrons comment l'utilisation de végétaux uniformément marqués au ^{14}C nous a permis de retrouver expérimentalement les deux aspects essentiels de l'évolution de la matière organique des andosols :

*transformation rapide des litières
accumulation des composés humifiés*

I.- FRACTION MINERALE

1.- EVOLUTION GEOCHIMIQUE DE LA TERRE FINE AU COURS DE LA PEDOGENESE

A la suite des travaux de LELONG (1967), sur les sols ferrallitiques, et de SOUCHIER (1971) sur les podzols et les sols bruns, il pouvait sembler intéressant d'établir des bilans géochimiques et minéralogiques de l'andolisolisation, afin de caractériser ce processus par rapport aux autres grands types de pédogénèse.

Mais si l'on peut estimer que, dans le cas des roches granitiques, le choix du quartz comme invariant peut conduire à des approximations suffisantes (TARDY, 1969; GAC, 1967; MEILHAC, 1970; BRETHERS, 1973), le cas des sols sur roches volcaniques est beaucoup plus délicat. En effet, dans ces roches, l'altération des minéraux n'est pas assez différentielle pour que l'un d'entre-eux puisse être pris comme invariant et servir de base à l'établissement de bilans. De plus, s'il est relativement facile d'isoler les minéraux des roches grenues pour établir leur formule exacte pour les calculs de reconstitution minéralogique, il n'en est pas de même pour les roches microlithiques. Comme nous l'avons vu dans la première partie, il faudra encore progresser dans les techniques de séparations minéralogiques par centrifugation en liqueur dense, avant d'arriver à des purifications suffisantes pour établir des formules exactes.

Enfin, pour établir des bilans sur les sols volcaniques, il faut s'assurer qu'ils n'ont pas reçu de projections aériennes allochtones qui fausseraient les résultats.

Pour ces raisons à la fois théoriques et pratiques, notre étude est d'abord *une étude géochimique* de l'évolution de la composition de la terre fine (inférieure à 2 mm) par rapport à celle de la roche-mère au cours de la pédogénèse.

L'étude comportera plusieurs étapes :

1. Etude des variations relatives des éléments majeurs : nous adopterons, dans cette première étude, deux modes de représentation des résultats :

- Variations relatives exprimées en % de la matière totale : on verra ainsi la plupart des éléments régresser, quelques-uns par contre augmenter ;

- Taux de variations des éléments rapportés à l'un d'eux, celui qui augmente le plus, de la roche-mère vers le haut du profil, et qu'on appellera l'élément de référence. Ce sera :

Al_2O_3 pour les andosols et les sols bruns

$Fe_2O_3 + TiO_2$ pour les sols podzolisés

2. La reconstitution minéralogique de chaque horizon, basée sur un calcul, type calcul pétrographique, permettra ensuite de suivre l'évolution verticale des différentes fractions primaires et secondaires du sol.

3. Un essai de bilan approché de l'altération pourra alors être présenté, établissant les pertes de matière en vraie grandeur. A ce stade de l'étude en effet, nous disposerons des arguments nécessaires pour choisir un étalon interne dont l'invariance aura été établie et discutée. Ce sera :

Le quartz dans les sols bruns sur diorite

La cristoballite dans le sol podzolique

L'alumine, sans correction pour les andosols, avec correction pour le sol brun.

4. L'étude particulière des minéraux argileux du complexe d'altération permettra enfin de proposer un certain nombre de conclusions sur l'argilogénèse et la différenciation pédogénétique propre à chaque groupe de sol.

1.1.- Matériel et Méthodes

a) Les profils types

Cinq profils ont été sélectionnés sur la base des études écologiques effectuées dans le Massif Central (Chaîne des Puys et Cantal essentiellement), comme nous l'avons vu dans la première partie :

- Mercoeur (Chaîne des Puys) n° 865 : andosol type sur scorie basaltique
- Marlieux (Cantal) n° 1236) : andosol brunifié sur ankaramite
- Lusclade (Mont Dore) n° 1234 : sol podzolique surrhyolite
- Pontgibaud (Chaîne des Puys) n° 1235 : sol brun sur labradorite
- Le Hohwald (Vosges) n° 1095 : sol brun mésotrophe sur diorite

Ce dernier profil représente une variante du sol brun mésotrophe étudié dans le cadre de l'étude comparative de la brunification et de la podzolisation (SOUCHIER, 1971).

Outre ces cinq profils de base sur lesquels ont été effectuées toutes les analyses mentionnées ci-dessous, nous avons également utilisé les résultats correspondant à deux profils étudiés antérieurement (HETIER, 1973) :

- Le Bouchet (Chaîne des Puys) n° 733 : sol andique, Intergrade vitrique sur scorie basaltique
- Le Puy de Dôme (Chaîne des Puys) n° 716 : sol andopodzolique sur dômite.

Les descriptions et analyses pédologiques de ces profils sont données en annexe.

Les refus de tamisage ont été analysés dans les cas où l'on pouvait supposer que le sol était susceptible de comporter des couches de projections allochtones (Mercoeur et Puy de Dôme).

Le rapport de la terre fine au poids total est donné à titre indicatif, mais il est surestimé à cause de la fragilité des projections et scories qui résistent mal au moment du tamisage (cf. Annexe).

b) Méthodes

Le détail des méthodes utilisées pour la séparation et les analyses des échantillons ayant été décrit dans la première partie, nous ne ferons que rappeler les points essentiels du protocole suivi :

- tamisage à 2 mm
- élimination des ciments amorphes (réactif oxalique seul à 60°)
- élimination de la matière organique (hypochlorite de Na + lavage HCl)
- Séparation des sables (tamisage à 50 μ)
- dispersion de la fraction inférieure à 50 μ (agitation mécanique et résines H⁺ et Na⁺, pH 7)
- séparation de la fraction fine (inférieure à 2 μ) sur tous les horizons
- séparation des fractions ultrafines 2-0,6 μ , 0,6-0,2 μ , 0,2-0 μ sur les échantillons les plus riches en argile

Les analyses des éléments majeurs (JEANROY, 1974) ont été effectuées sur le sol total, d'une part, sur la fraction inférieure à 2 μ et sur les amorphes d'autre part. On pourra ainsi reconstituer le complexe d'altération (fraction inférieure à 2 μ dite "argile" et fractions amorphes), et les minéraux primaires qui forment la quasi totalité des sables et des limons, lorsque la destruction des agrégats est totale.

Les analyses minéralogiques des minéraux primaires ont été effectuées par les rayons X sur poudre broyée et enrichies par séparation densimétrique.

1.2.- Résultats

Notre étude portera essentiellement sur l'évolution géochimique de la fraction fine du sol (inférieure à 2 mm). Cependant, la composition des fractions plus grossières mériterait d'être connue pour préciser les stades initiaux de l'altération lors de la désagrégation, et surtout vérifier *l'homogénéité du matériau dans les profils étudiés.*

a) Variation verticale de la composition des graviers et cailloux. (refus de tamisage)

La vérification de la composition des éléments grossiers par rapport à celle de la roche-mère est, nous l'avons dit, indispensable sur les sols volcaniques.

Chaîne des Puys : Mercoeur et Puy de Dôme

Le sol du Mercoeur est formé, nous l'avons vu, à partir d'un placage de scories récentes, déposé sur de la dômite qui, elle-même recouvre les scories anciennes de ce volcan.

Il était donc indispensable de vérifier qu'aucun matériau, encore plus récent, n'était venu recouvrir ce placage, ou que les matériaux anciens n'avaient pas pollué le profil par colluvionnement. Aucun élément étranger n'étant décelable à l'oeil nu, seules les analyses chimiques pouvaient nous renseigner sur ce point.

Dans le cas du sol andopodzolique du Puy de Dôme, les pollutions andésitiques ou basaltiques sont évidentes à l'oeil nu et sont vérifiées par les analyses chimiques des refus de tamisage.

Nous avons rassemblé, dans le tabl. II₁₁, ces résultats d'analyse. Ils nous montrent que, dans le cas de l'andosol du Mercoeur, les refus de tamisage ont une composition très proche de celle de la roche-mère, mais ils subissent cependant une faible désilicification vers la surface.

Dans le sol andopodzolique sur dômite, ces refus sont effectivement plus riches en fer et en magnésium que la roche-mère domitique, mais ces variations portent sur de très faibles teneurs et ne sont pas de nature à changer l'interprétation d'ensemble.

En conclusion, nous pouvons dire que l'évolution de la terre fine des sols types choisis est bien représentative des phénomènes d'altération.

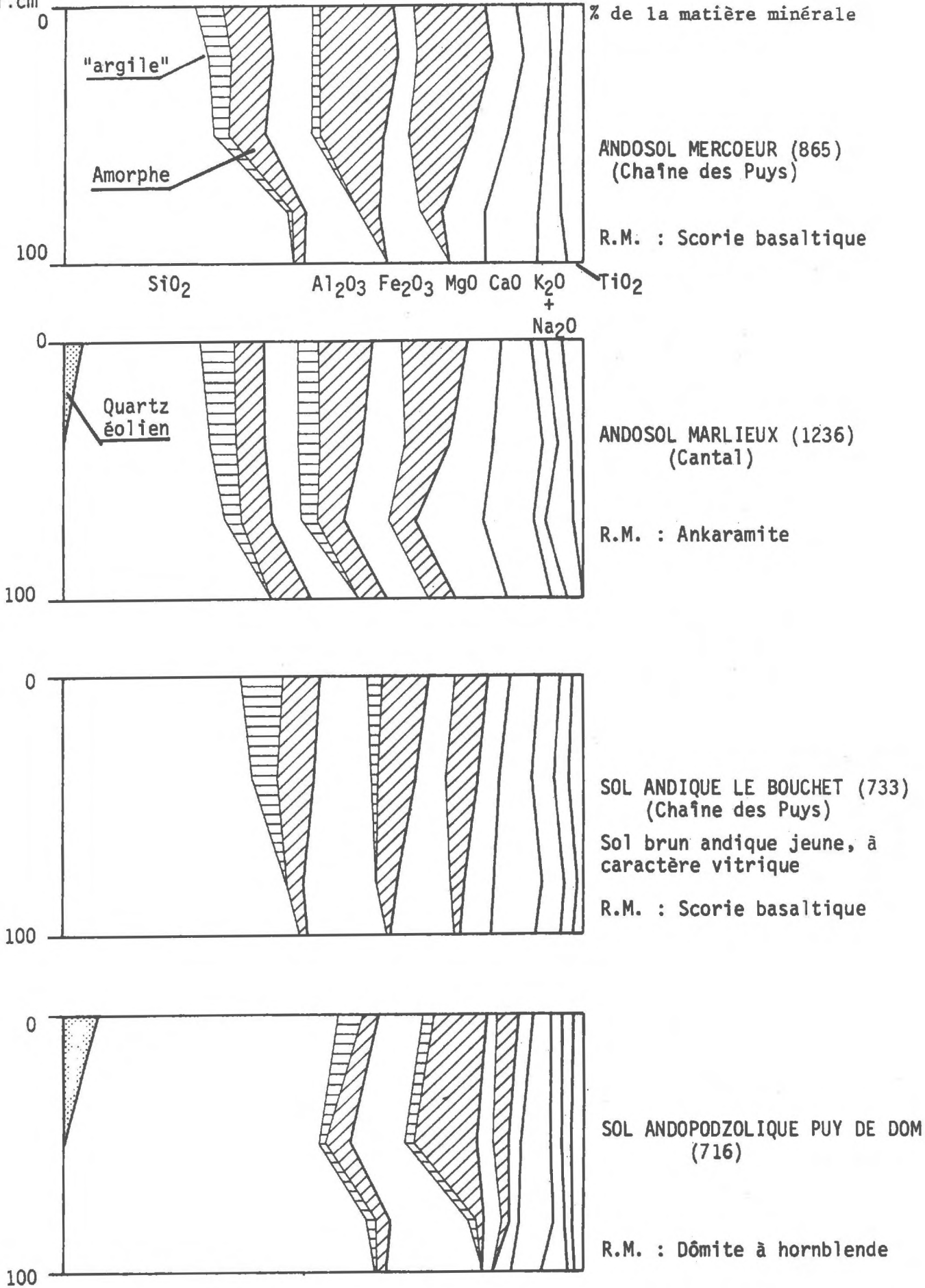
Tableau II₁₁. Composition des éléments grossiers supérieurs à 2 mm (refus de tamisage (% fraction minérale))

Sols	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	Total
<u>Andosol type</u>										
Mercoeur 865										
Chaîne des Puy										
Refus 865 ₂	435	170	135	2,1	75	95	25	8,4	31,2	980
865 ₅	415	175	132	1,8	78	98,3	23	6	31,7	966
R.M.	451	158,5	106	1,9	67	98,3	34	14	26	958
<u>Sol andopodzolique</u>										
Puy de Dôme 716										
716 ₂	600	161	58	1,6	21	28	47	29	11	999
716 ₄	600	165	56	1,6	18	32	46	30	12	986
716 ₆	590	175	59	1,7	20	43	47	29	11	1001
R.M.	620	171	29	2,3	6	20	63	42	5	980

PLANCHE II_{6a}.- VARIATION DE COMPOSITION DE LA TERRE FINE

Prof.cm

% de la matière minérale



Voir légende page 138

b) Variation verticale de la composition de la terre fine par rapport à celle de la roche-mère (Planches II_{6a} et_b et tableau II₁₂)

Nous examinerons d'abord les variations de tous les éléments majeurs, puis nous comparerons les variations des deux indices suivants :

taux d'extraction = amorphes/total

Indices d'altération = extractibles + argile/total

calculés pour la silice, l'alumine et le fer.

α) Éléments totaux

ANDOSOLS

- La désilicification apparaît déjà évidente en valeur absolue dans les deux andosols types, ainsi que le lessivage des alcalins et alcalino-terreux. Par contre, les teneurs en alumine et en fer augmentent, de la roche-mère vers la surface.

- Les amorphes représentent les 4/5 du fer, les 2/3 de l'alumine mais au plus le 1/5 de la silice totale.

- Les argiles sont très minoritaires, surtout au Mercoeur, où la fraction inférieure à 2 μ hypersiliceuse ne comporte en fait que très peu de minéraux argileux.

Le sol du Bouchet est à la fois un sol andique jeune à caractère vitrique hypersiliceux et un stade intermédiaire entre l'andosolidation et la brunification.

SOLS PODZOLISES

- La désilicification est moins prononcée mais reste assez nette surtout sur la dômite si l'on tient compte du quartz éolien. Les variations de l'alumine sont faibles et les teneurs en fer et titane augmentent.

- Les amorphes sont encore abondants dans le sol andopodzolique sur dômite qui n'est qu'une variante d'andosol, mais très minimes dans le sol rhyolitique. L'accroissement de teneur d'aluminium dans l'horizon spodique est tout de même perceptible.

- Les argiles sont en quantité un peu plus grande que dans les andosols et, comme nous l'avons vu antérieurement, bien cristallisées (rayons X).

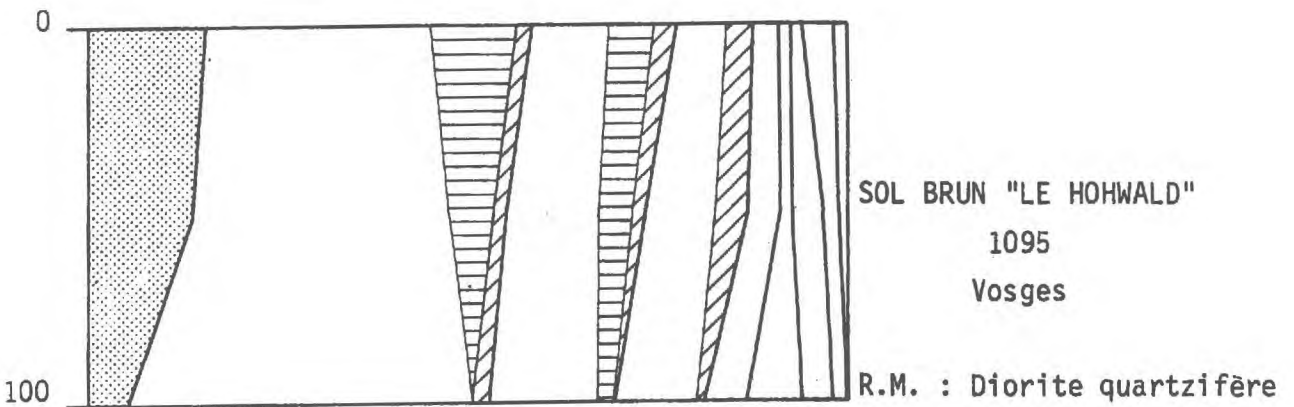
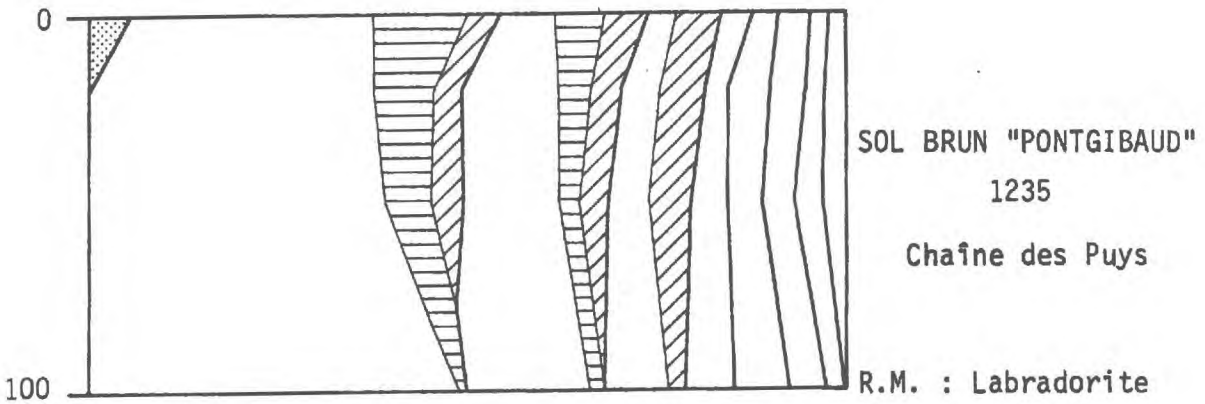
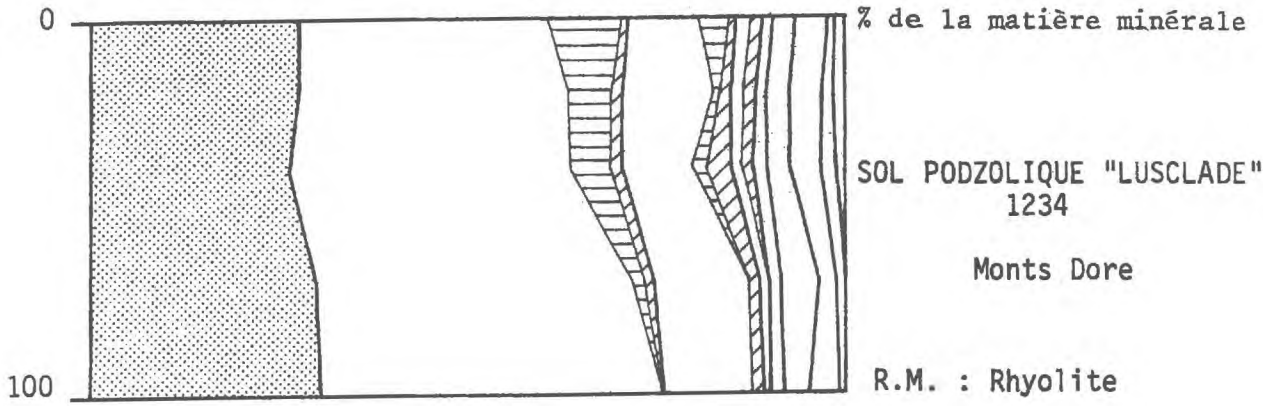
SOLS BRUNIFIES



- La désilicification différentielle n'existe pas, et à cause du quartz, le taux de silice augmente même sur la diorite. Par contre, sur cette roche, le lessivage des bases est moins accentué que sur la labradorite.



- Les amorphes où seul le fer est abondant, sont toujours minoritaires par rapport à l'argile.

PLANCHE II_{6b}.- VARIATIONS DE COMPOSITION DE LA TERRE FINE

Prof. cm



 Quartz ou Cristoballite
 Elément total

 Part engagée dans la fraction > 2 μ
 Part engagée dans les amorphes

- Les argiles représentent cette fois une part importante et croissante des teneurs en alumine et silice totales vers le haut des profils.

β) Taux d'extraction et Indices d'altération (tableau II₁₂)

Le mode d'altération et le développement du complexe d'altération peuvent être caractérisés par les deux paramètres suivants, calculés pour SiO₂, Al₂O₃ et Fe₂O₃ :

$$\text{Taux d'extraction} = \frac{\text{Amorphe}}{\text{Total}}$$

$$\text{Indice d'altération} = \frac{\text{Amorphe} + \text{argile}}{\text{total}}$$

Taux d'extraction

Les teneurs en fer amorphe ne sont pas un bon indice d'andosolisation (même en évitant l'emploi du dithionite), car elles sont très élevées, à la fois dans les andosols et les sols brunifiés.

Une grande partie de l'alumine change d'état au cours de l'andosolisation, mais reste au stade amorphe ; les taux d'extraction augmentent rapidement au cours de l'altération et sont au moins deux fois plus élevés dans les andosols que dans les sols bruns.

Les taux d'extraction de la silice semblent faibles par comparaison mais comme nous le verrons, ceci n'est pas dû à la stabilité des éléments siliceux, mais en grande partie au fait que la silice libérée par l'altération est évacuée hors du profil.

Indices d'altération

Les rapports de la somme des éléments transformés (amorphes + argile) par rapport au total traduisent mieux l'intensité globale des phénomènes d'altération. En toute rigueur, l'indice d'altération réelle devrait tenir compte des pertes, que nous évaluerons d'ailleurs dans les bilans. Tous ces indices calculés sont donc sous-estimés. Les corrections à apporter resteraient généralement faibles ou nulles pour les indices Fe₂O₃ et Al₂O₃, mais seraient, comme les bilans le montreront, très importantes pour la silice, dans les andosols.

Ces indices traduisent le fait que l'andosolisation en climat tempéré est avant tout le fait des roches très altérables. Dans les conditions écologiques de la brunification, l'altération se manifeste par des transformations plus modérées, mais du même ordre de grandeur, dans la labradorite et la diorite (compte tenu de la teneur en quartz de cette dernière roche). La podzolisation, même sur roche volcanique, reste le fait des matériaux les moins altérables.

c) Taux de variation des éléments majeurs rapportés à un élément de référence (Planche II_{7a} et b)

a) Choix critique de l'élément de référence

Lorsque la terre fine représente à elle seule le résidu de l'altération de la roche-mère, on peut estimer alors que l'élément le plus stable est celui dont la teneur augmente la plus du bas vers le haut du profil.

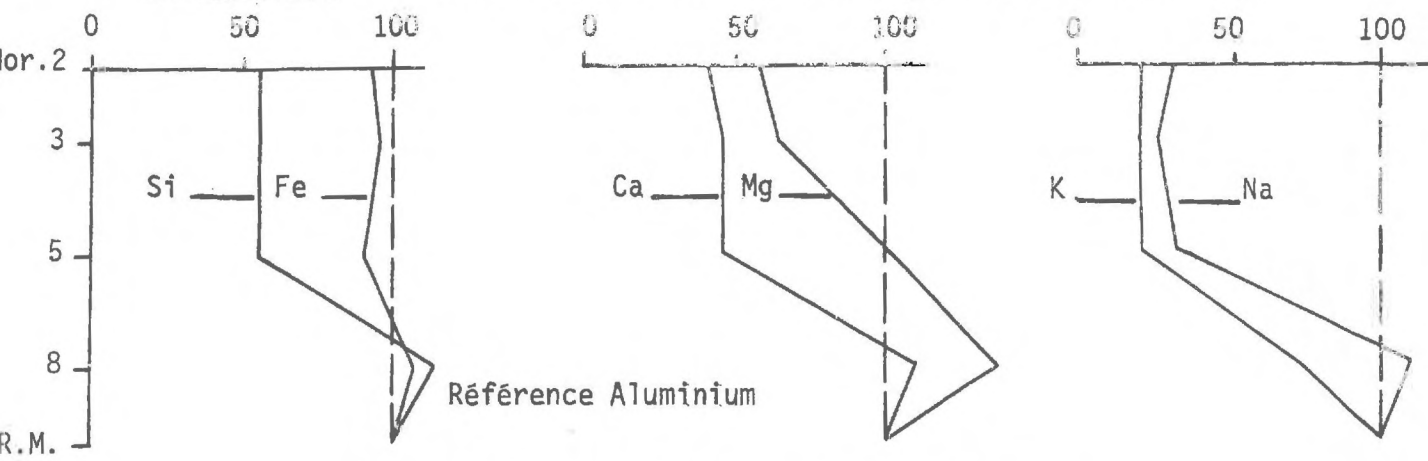
Tableau II₁₂. Taux d'extraction et Indices d'altération

Echantillons	Taux d'extraction *			Indice d'altération **		
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃
<u>Andosol type 865</u>						
Mercoeur - Chaîne des Puys						
865 ₃	20	62	85	29	65	86
865 ₈	6	13	35	7	13	35
<u>Andosol brunifié 1236</u>						
Marlieux - Cantal						
1236 ₂	17	54	70	33	68	73
1236 ₄	15	42	52	26	55	53
<u>Sol brun 1235</u>						
Pontgibaud - Ch. des Puys						
1235 ₁	5	24	69	27	50	80
1235 ₃	7	20	52	22	39	59
1235 ₅	6	16	23	17	31	28
<u>Sol brun sur diorite 1095</u>						
Le Hohwald - Vosges						
1095 ₁	3	15	41	19	43	55
1095 ₄	2	12	35	13	29	40
<u>Sol andopodzolique 716</u>						
Puy de Dôme						
716 ₂	6	50	67	12	55	80
716 ₄	9	55	57	10	57	70
716 ₆	3	14	18	6	20	25
<u>Sol podzolique 1234</u>						
Lusclade - Mont-Dore						
1234 ₁	<1	10	43	12	24	72
1234 ₂	<1	19	56	8	28	79
1234 ₃	<1	23	61	8	30	79
1234 ₅	<1	6	32	2	8	43

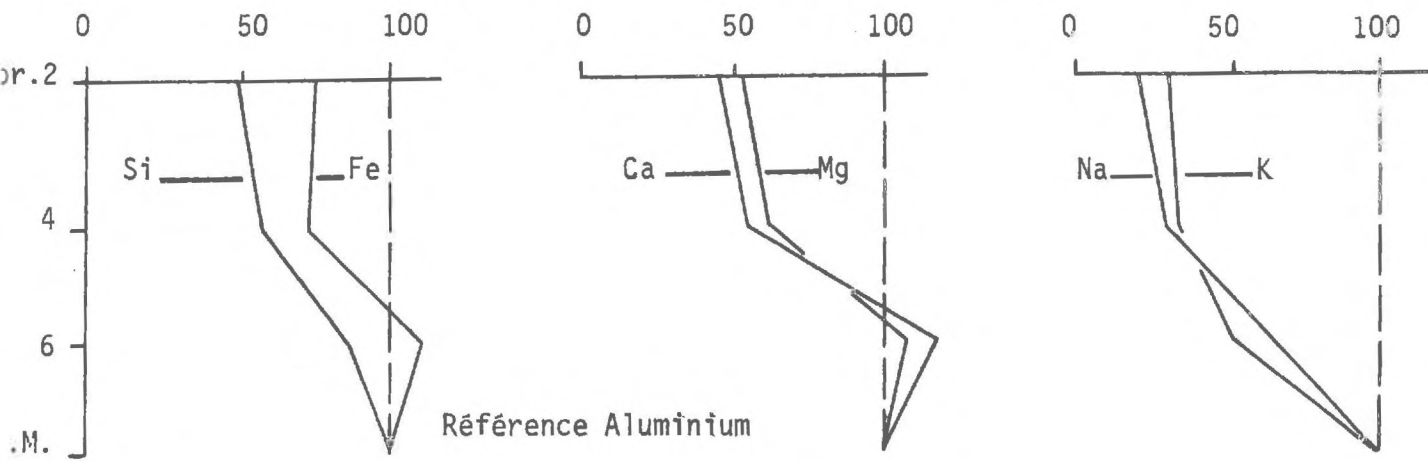
* Taux d'extraction = % de l'élément total sous forme amorphe

** Indice d'altération : % de l'élément total engagé dans les amorphes et les argiles.

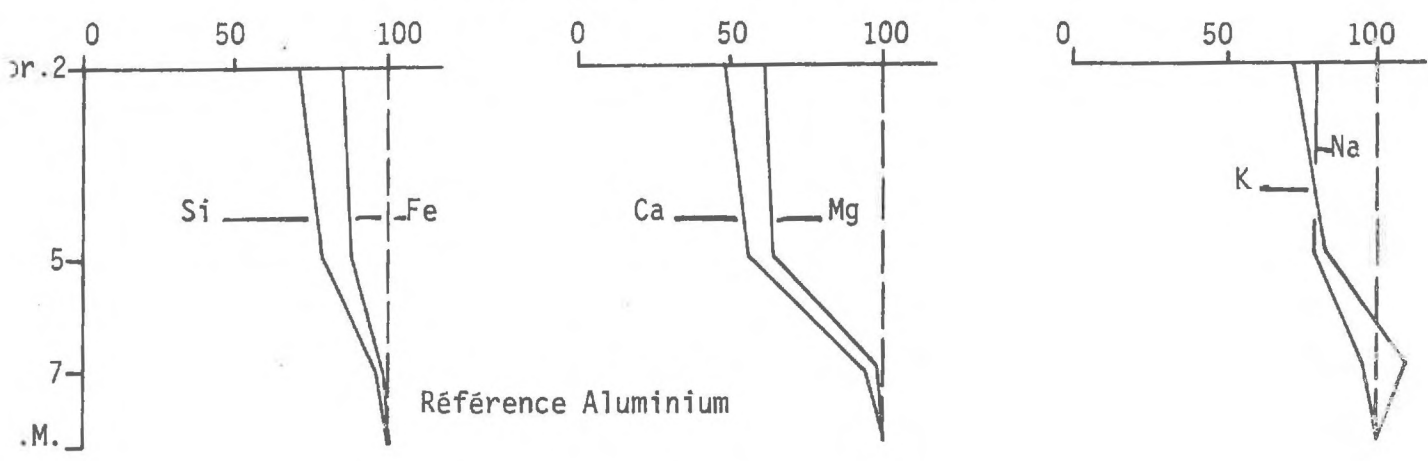
PLANCHE II_a - TAUX DE VARIATION PAR RAPPORT A L'ELEMENT DE REFERENCE



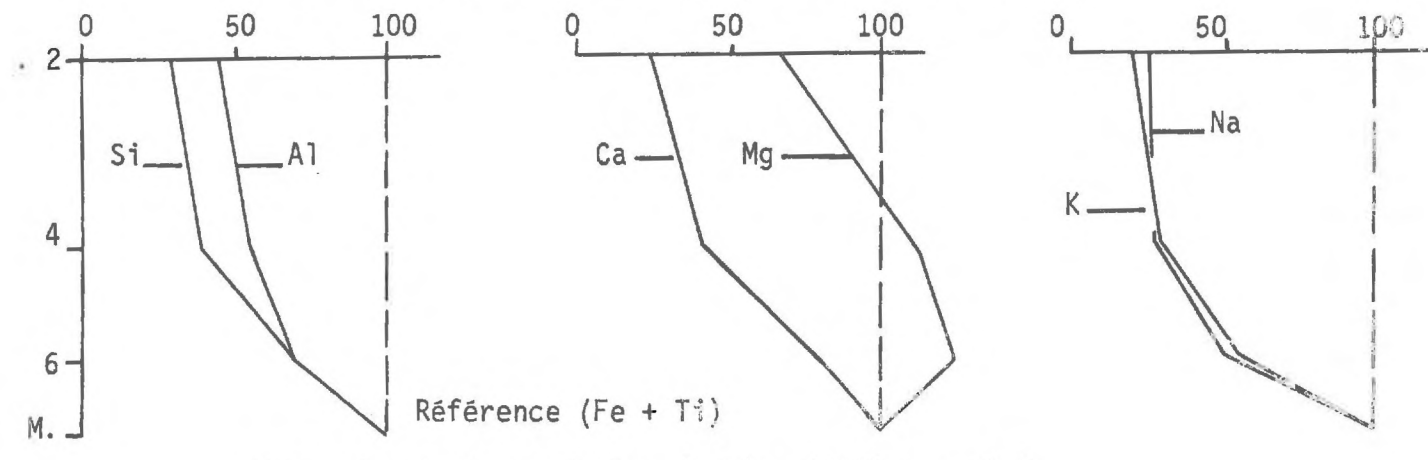
Andosol Mercoeur (865) sur scorie basaltique



Andosol Marlieux (1236) sur ankaramite

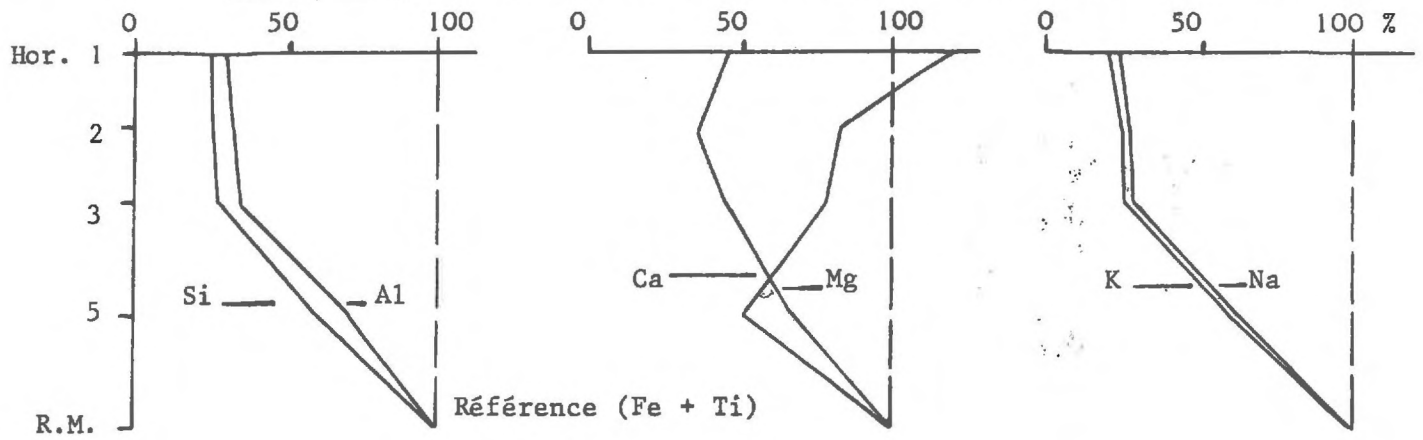


Sol andique Le Bouchet (733) sur scorie basaltique

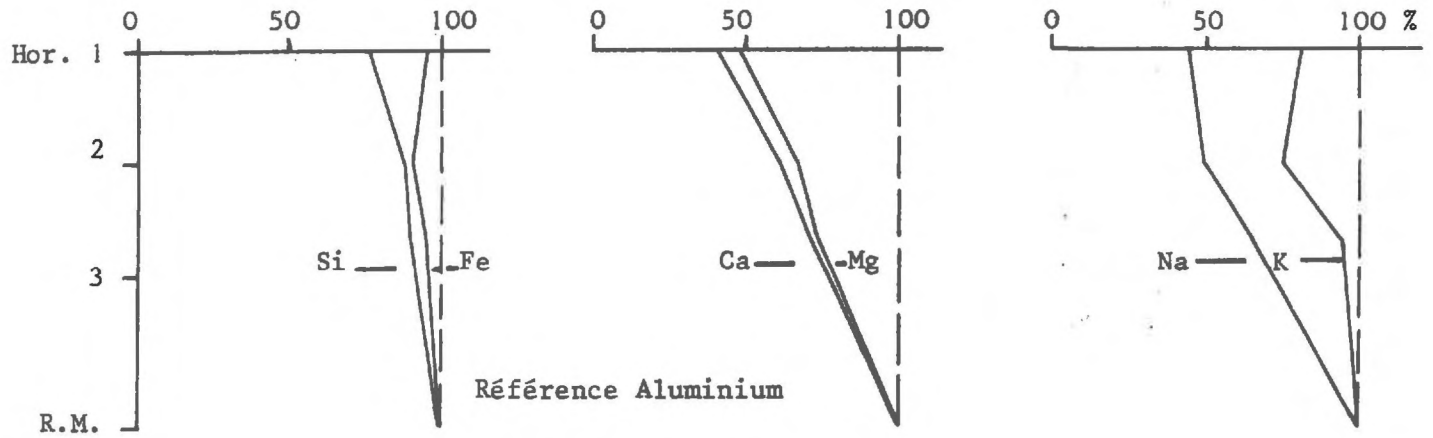


Sol andopodzolique du Puy de Dôme (716) sur dômeite

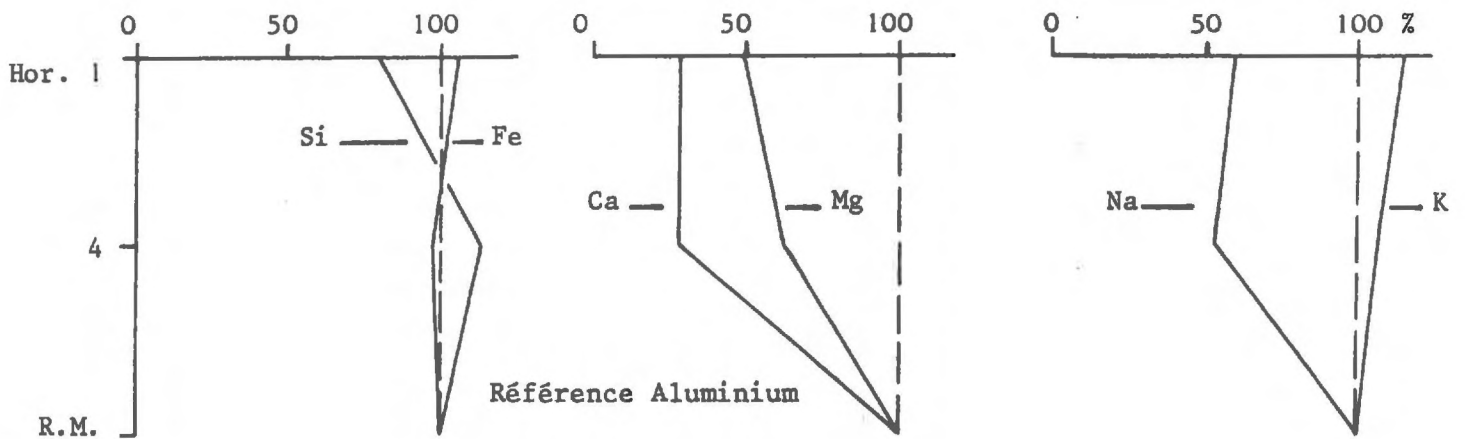
PLANCHE II_{7b}. - TAUX DE VARIATION PAR RAPPORT A L'ELEMENT DE REFERENCE



Sol podzolique de Lusclade (1236) sur Rhyolite



Sol Brun de Pontgibaud (1235) sur Labradorite



Sol brun du Hohwald (1095) sur Diorite

- Dans les andosols, nous avons pu constater que c'est l'alumine qui remplit cette condition. Bien qu'il puisse paraître surprenant, ce résultat nous semble logique.

En effet, et nous l'avons vérifié expérimentalement comme nous le verrons plus loin, l'alumine est toujours insoluble dans les conditions physicochimiques de l'andosolisation. *Les complexes organo-minéraux sont flocculés en permanence et restent quasiment sur place.*

De plus, la floculation permanente de cette phase organo-minérale amorphe très abondante qui, nous l'avons vu, englobe tous les constituants du sol et en particulier les argiles, empêche leur lessivage. C'est pourquoi nous verrons que l'alumine est un très bon élément de référence et nous le prendrons même comme étalon interne pour le bilan de l'altération.

- Dans les sols podzolisés c'est le fer, et accessoirement le titane, qui augmentent le plus. Malgré leur faible teneur, nous les avons utilisés comme éléments de référence car cette stabilité du fer au début de la podzolisation est une donnée connue (SOUCHIER, 1971).*

- Dans les sols brunifiés, nous avons de nouveau étudié les variations relatives par rapport à l'alumine, dans un but de comparaison, tout en sachant très bien que cet élément, combiné à la silice, subit des pertes importantes au cours de la pédogénèse.

β) Les faits principaux

Andosolisation

La mobilité relative des éléments exprimée par rapport à l'alumine, est la suivante :



Le fer apparaît donc également, presque aussi stable que l'alumine.

La silice par contre, est environ deux fois moins abondante que dans la roche-mère.

La soustraction des alcalino-terreux est comparable à celle de la silice, tandis que celle des alcalins atteint des valeurs très élevées, 75 %. Cet ordre de soustraction et l'intensité du phénomène caractérisent l'altération des roches microlithiques et l'andosolisation.

Dans le sol jeune du Bouchet, la désilicification est à peine amorcée (les produits de l'altération sont encore sur place) et le fer est plus mobile, ce qui correspond à son caractère de sol intergrade avec les sols bruns.

Podzolisation

Par rapport à l'ensemble fer + titane qui, nous l'avons vu, sont les éléments les plus stables, l'ordre de mobilité relative est le suivant :

* Remarque : cette stabilité initiale du fer ne se maintient pas, rappelons-le, dans les podzols évolués, sensu stricto.



Les variations du magnésium sont faibles et irrégulières, et sans doute peu significatives, du fait que cet élément est souvent engagé dans les mêmes minéraux primaires.

Le parallélisme des courbes de la silice et de l'alumine correspond à deux faits : (1) tout d'abord le fait que, dans le cas du sol rhyolitique, l'abondance des éléments grossiers fait que la terre fine représente le résultat d'une ségrégation physique des éléments les plus fins, relativement appauvris en phéno-cristaux de feldspaths ; (2) ensuite, il reste également vrai que, à ce stade de podzolisation commençante, le fer des minéraux ferro-magnésiens est moins mobile que l'alumine et la silice issue des feldspaths.

Potassium et sodium suivent la même évolution relative que la silice et l'alumine; calcium et manganèse suivent également une évolution parallèle, mais moins accentuée que celle des alcalins.

Brunification

La mobilité relative est cette fois :



Les deux sols bruns étudiés diffèrent surtout par la présence de quartz dans la diorite. A cause de cela, on ne perçoit que sur labradorite, la légère perte de silice et de fer.

Dans les deux sols brunifiés, et la même tendance existe dans le sol peu évolué du Bouchet, on observe, comme dans les roches grenues, et notamment les granites, que les alcalino-terreux ont à peu près la même mobilité que le sodium, alors que le potassium est très stable car il reste dans les réseaux phylliteux ou celui des feldspaths peu altérables.

1.3.- Interprétation - Discussion

a) Interprétation des caractéristiques géochimiques d'ensemble

Pour mieux faire ressortir l'originalité de l'évolution géochimique au cours de l'andosolisation, nous avons regroupé toutes les séquences de mobilité relative des éléments dans le tableau II₁₃.

Les évolutions observées par ailleurs sur les sols granitiques analogues sont rappelées dans un but de comparaison. Les trois évolutions étudiées peuvent être caractérisées comme suit :

Andosolisation

On observe une dissociation extrême entre le comportement de la silice et celui de l'alumine et du fer. Ces deux derniers éléments sont très stables alors que la silice est évacuée hors du profil.

Podzolisation

Le fer est l'élément le plus stable au début de la podzolisation. La silice et l'alumine combinées sont soustraites à des vitesses comparables (par lessivage essentiellement). Le peu d'alumine amorphe est redistribué de A₂ en B_g dans le profil.

Brunification

Par rapport à l'alumine, ce type de pédogénèse est caractérisé par la relative stabilité du fer, du potassium et de la silice, et le départ des bases, alcalino-terreux et sodium.

b) Discussion sur les caractères de l'andosolisation

Les deux faits majeurs qui caractérisent l'andosolisation et que nous devons maintenant discuter, restent bien

- la stabilité de l'alumine, et à un moindre degré celle du fer
- la désilicification différentielle intense

a) La stabilité de l'alumine

Pour les raisons que nous avons déjà évoquées plus haut, la stabilité de l'alumine nous paraît non seulement relative, mais également absolue. Elle résulterait :

- de l'immobilité des complexes organo-minéraux flocculés en permanence au sein de la phase organo-minérale amorphe très stable ;
- de l'absence de lessivage des argiles (qui sont par ailleurs en quantité très faible), ce deuxième fait étant lié au premier.

Nous pouvons cependant admettre une éventuelle perte d'alumine sous forme combinée (argile) dans les toutes premières phases de l'altération, mais cette perte est alors si faible en valeur absolue, qu'elle ne peut pas changer l'interprétation d'ensemble.

b) La désilicification différentielle

La mobilité de la silice au cours de l'andosolisation semble être due à trois causes principales :

- l'absence de combinaisons stables, à l'état amorphe, avec l'alumine ;
- l'absence de cristallisation de la silice libre ;
- la permanence de la solubilité de la silice, quelle que soit l'abondance des composés organiques.

Ces trois causes de la désilicification s'ajoutant à la stabilité de l'alumine, constituent un ensemble de faits qui n'ont pas été, à notre connaissance, mis en valeur dans les études effectuées sur les andosols.

En effet, si la désilicification est constatée par tous les auteurs sur le plan qualitatif, en suivant les évolutions des minéraux argileux depuis les smectites jusqu'à la gibbsite, l'importance de ce phénomène sur le plan quantitatif a été rarement mesurée ou estimée.

PEDRO et ROBERT, en 1968, en avaient souligné l'importance, en comparant la composition de l'horizon de surface à celle de la roche-mère d'un sol sur scorie basaltique, non loin de notre andosol type du Mercoeur. Sans utiliser d'invariant, ces auteurs estimaient la perte de silice à 40 % sur la base des comparaisons de teneurs du sol total (eau et matière organique non déduites).

Le premier de ces auteurs avait fait antérieurement une expérience d'altération artificielle d'un basalte par de l'eau acidulée (acide acétique pH 2,5) dans des conditions qui sont sans doute sans équivalent dans la nature. Il obtenait alors un résidu siliceux qui pourrait faire penser à un processus de podzolisation (PEDRO, 1964). Il est bien évident qu'une telle évolution ne se rapproche ni de l'andosolisation ni de la podzolisation que nous observons habituellement. Les "podzols" basaltiques décrites en Alaska par HEILMANN et GASS (1974) et le podzol sur andosol décrit par ZEBROWSKI à La Réunion, ont sans doute aussi une évolution plus complexe (RIQUIER, 1960).

D'autres auteurs ont évoqué le phénomène de "désilicification" et de "désaluminisation" au cours de l'altération des roches volcaniques, mais les mécanismes qu'ils invoquent ne nous paraissent pas susceptibles d'expliquer la soustraction de silice que nous observons.

MOINERAU et al. (1974) ont mis en évidence la présence d'argile (et notamment d'halloysite glomérulaire) dans les eaux provenant des nappes drainant un massif basaltique ancien. Il est bien évident qu'aucun lessivage d'argile, matériau hyposiliceux, par rapport à l'ensemble de la roche-mère, ne peut expliquer la désilicification différentielle observée dans les sols.

TRICHET, en 1969, a souligné l'importance de l'entraînement mécanique de "billes" hypersiliceuses à partir des verres. Ce phénomène pourrait expliquer en partie la désilicification, au moins dans un stade initial. Cet auteur démontre en effet que ces billes, en présence d'eaux chargées de CO₂, évoluent très vite en smectites que l'on peut effectivement observer dans les sols.

Si on admet, dans les sols, "l'argilisation" de ces billes, initialement hypersiliceuses (SiO₂/Al₂O₃ molaire de l'ordre de 8 à 11), on peut alors penser que l'excédent de silice ainsi libérée, doit ou bien précipiter, ou être éliminée en solution. Compte tenu de la faible teneur en verre (au sens cristallographique du terme), de la plupart des roches volcaniques, la migration des "billes" ne semble pas pouvoir non plus expliquer l'ampleur du phénomène observé.

Restent les particules siliceuses secondaires, diatomées, phytolites, disques d'opale de précipitation dont SHOJI et MASUI (1969) ont souligné l'importance (jusqu'à 15 % de la fraction fine de certains sols). Il est possible que la migration de ces particules participe à la désilicification des profils au début de la pédogénèse.

Mais une fois le complexe organo-minéral amorphe formé, abondant et stable, il nous semble que seule la migration de silice soluble puisse expliquer le phénomène. C'est pourquoi nous avons effectué une expérience simple, dont il sera rendu compte plus loin, montrant que même en présence de composés organiques, l'alumine restait insoluble dans les conditions de l'andosolisation et que, seule, la silice pouvait être évacuée hors du profil.

Mais avant de rendre compte de cette tentative de reconstitution au laboratoire des processus d'andosolisation et de podzolisation, nous allons examiner l'expression minéralogique et les bilans approchés, effectués à partir des étalons internes choisis. Nous pourrions alors conclure sur l'ensemble de la dynamique de l'évolution de la fraction minérale.

2.- EXPRESSION MINÉRALOGIQUE DES VARIATIONS DE COMPOSITION DE LA TERRE FINE

Pour compléter les résultats de l'analyse géochimique du processus d'andosolisation, nous avons effectué, par le calcul, des reconstitutions minéralogiques approximatives en se basant sur les analyses des minéraux primaires et secondaires (complexe d'altération) et les déterminations minéralogiques dont nous disposions.

Même approchée, cette reconstitution permet néanmoins de confronter utilement les évolutions des différentes fractions, minéraux primaires et complexe d'altération, au cours de la pédogénèse.

De plus, sur la base de ces reconstitutions, nous pouvons choisir, pour chaque sol, un étalon interne qui permet d'établir en "vraie grandeur", un bilan approché des pertes de matière au cours de l'altération.

2.1.- Matériel et méthodes

a) Les sols types

Les calculs de reconstitution ont été effectués sur les sols types étudiés géochimiquement, à l'exception du sol vitrique du Bouchet, trop peu évolué, et du sol andopodzolique du Puy de Dôme, qui comporte des inclusions allochtones.

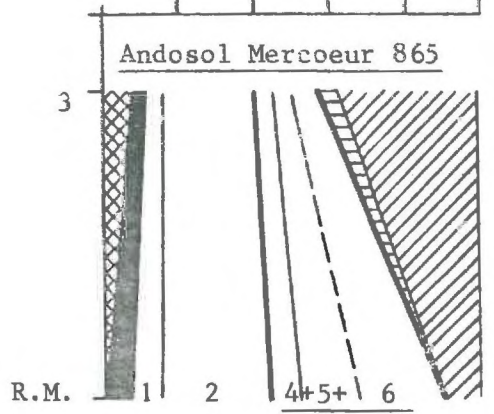
b) Méthodes

Il n'était pas possible de se contenter du calcul d'une norme arbitraire qui n'aurait reflété que de très loin les variations réelles de la composition minéralogique. Nous avons donc aménagé les conditions de calcul pour utiliser au mieux les données bibliographiques et nos propres résultats sur la composition des minéraux, afin d'établir des formules les moins inexactes possibles.

Nous avons vu, dans la première partie, le détail des opérations effectuées pour éliminer et analyser les fractions amorphes et fines (inférieures à 2μ). Sur les limons et les sables, les déterminations minéralogiques ont été effectuées aux rayons X, mais nous avons également isolé sous la binoculaire des phénocristaux afin d'en faire l'analyse chimique. Ces déterminations nous ont servi à contrôler ou à compléter les données des géologues qui ont travaillé dans les régions étudiées : BENTOR (1954) et BABKINE (communication personnelle) pour la Chaîne des Puys, BROUSSE (1960) pour les Monts Dore, LAMBERT (1969) pour le Cantal.

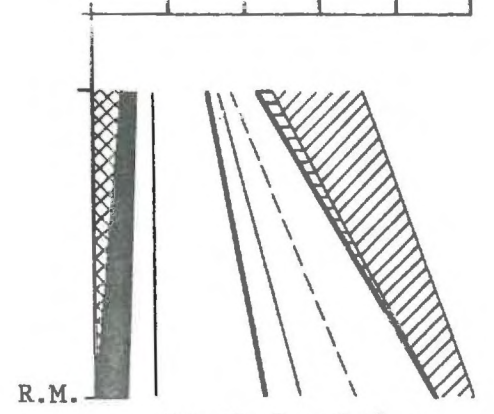
Procentos relativos

0 20 40 60 80 100 %



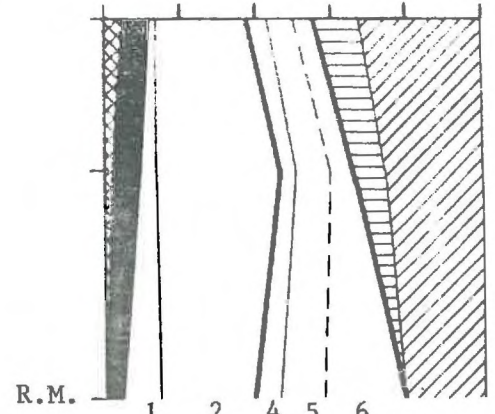
silice

0 20 40 60 80 100



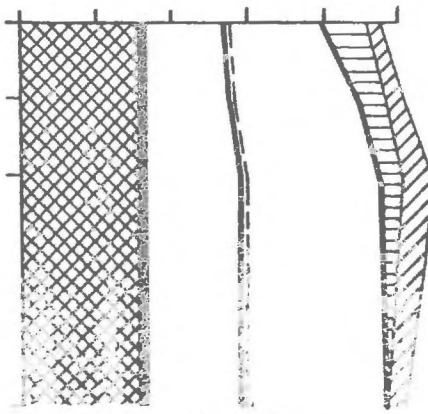
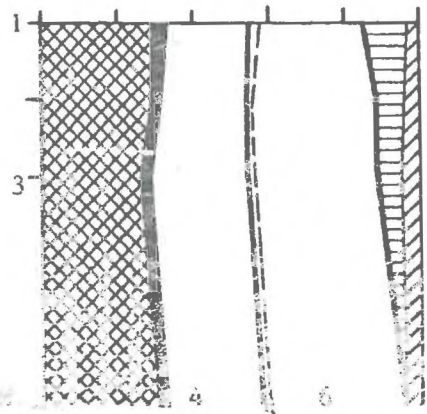
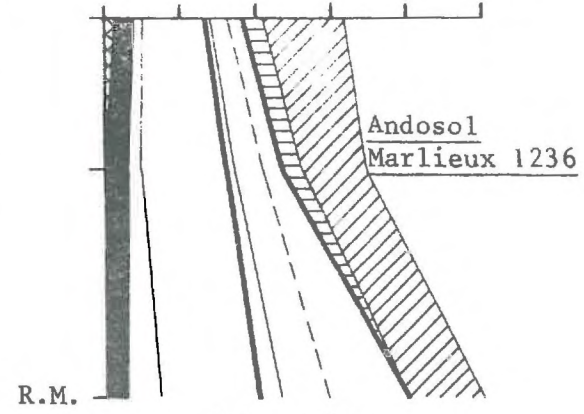
teñeures

0 20 40 60 80 100 %

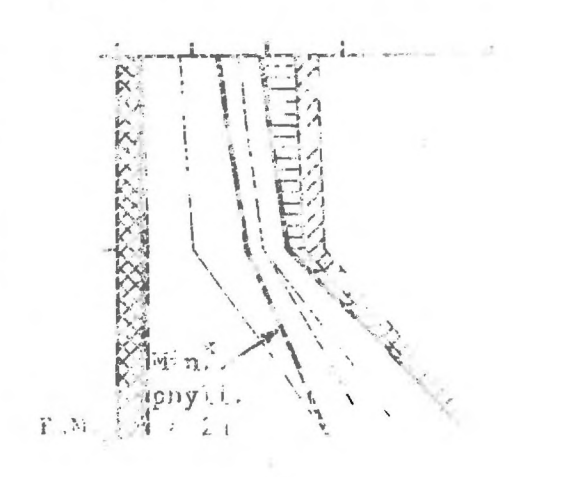
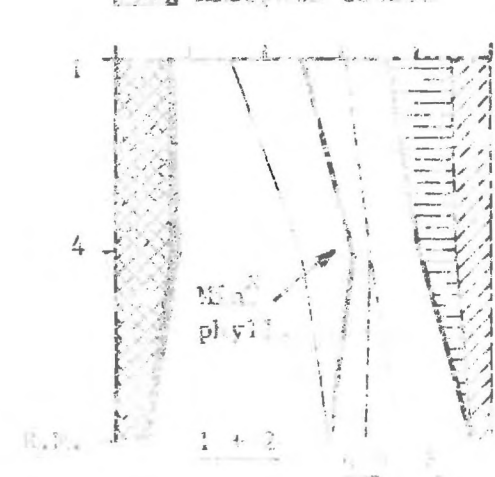
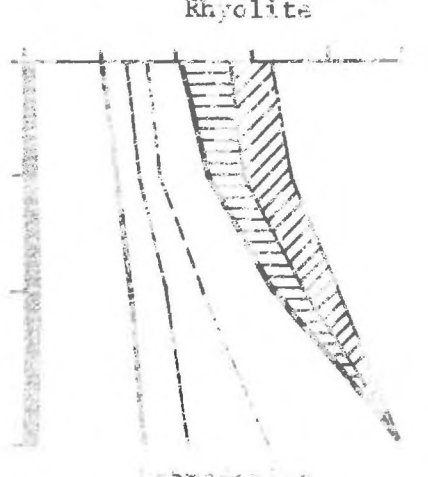
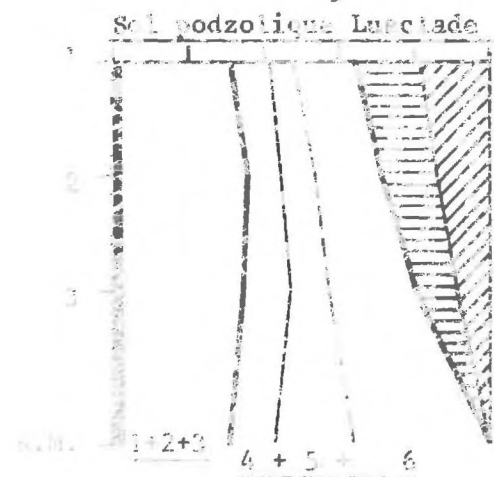


Bilan

0 20 40 60 80 100



- Silice non combinée (quartz, cristoballite, opale)
 - Oxydes cristallisés
 - 1 Olivine
 - 2 Augite
 - 3 Autres minéraux FeMg
 - 4 Feldspathe potassiques
 - 5 Feldspathe calciques
 - 6 Feldspathe sodiques
 - Argiles
 - Amorphes totaux
- Minéraux ferromagnésiens
- Feldspathe
- COMPLEXE D'ALTERATION



Les principales indéterminations de la reconstitution concernent la répartition du calcium entre les plagioclases et les ferro-magnésiens calciques d'une part. D'autre part, les proportions relatives d'augite, hornblende, olivine et oxydes non magnétiques sont parfois très difficiles à établir en l'absence de détermination quantitative correcte aux rayons X.

Pour tenir compte du phénomène de désilicification, nous avons également utilisé des formules de feldspaths "hyposiliceux" empiriquement calculées pour obtenir les moindres restes d'alumine.

2.2.- Résultats

a) Evolution verticale des minéraux primaires et du complexe d'altération (Planche II_g)

Andosolisation

Le fait essentiel est le développement rapide du complexe d'altération, en majorité amorphe, aux dépens de la masse feldspathique, de l'olivine, et dans une beaucoup plus faible mesure, des autres minéraux ferro-magnésiens.

La principale différence entre les andosols du Mercoeur et de Marlieux est que ce dernier sol contient plus d'argile dès le départ et que la fraction inférieure à 2μ est, dans sa quasi totalité, constituée effectivement de minéraux argileux. Par contre, dans le sol du Mercoeur, la fraction fine, hypersiliceuse, contient beaucoup d'opale (ou autres formes de silice libre) qui devraient venir grossir la fraction dite "restes de silice".

Il n'en reste pas moins vrai que dans les deux cas, l'andosolisation est caractérisée par une très faible formation d'argile, puisque même à Marlieux, l'horizon le plus argileux ne dépasse pas 12 % de teneur et la moitié de cette argile est "héritée" de la préaltération de la roche-mère qui est ante-glaciaire.

Podzolisation

La masse des feldspaths relativement peu altérables, diminue légèrement au profit de la fraction argileuse et des très faibles quantités d'amorphes.

La signification de la brusque diminution de la teneur en cristoballite en surface n'est pas très claire. Peut-être s'agit-il d'une irrégularité de composition due au colluvionnement. La cristoballite, par sa faible évolution verticale, rappelle un peu celle du quartz dans les roches grenues acides, mais sa stabilité est cependant moindre. La faible altération différentielle qu'il faut souligner ici, est d'ailleurs aussi caractéristique de la podzolisation ménagée sur granite.

Brunification

Cette évolution est tout d'abord caractérisée par une altération qui est aussi intense que l'andosolisation (indices d'altération très voisins), mais d'une nature toute différente. *La masse de silice et d'alumine provenant de feldspaths alimente en grande partie la formation de la fraction argileuse.*

A ce caractère général commun aux deux sols étudiés, s'ajoutent d'autres caractères plus secondaires qui peuvent différencier les deux sols

bruns étudiés sur labradorite et sur diorite.

La teneur en minéraux ferro-magnésiens est globalement assez stable, ce qui traduit sans doute une certaine "perte" difficilement chiffrable. De toute façon, une partie au moins des éléments qui proviennent de l'altération de ces minéraux se retrouve dans les argiles et les amorphes.

Dans le cas du sol dioritique, l'importance des processus d'héritage-transformation dans l'argilisation est soulignée par l'abondance des minéraux phylliteux primaires supérieurs à 2μ , que l'on trouve dans les fractions limoneuses et les sables.

Bien que surestimée, la fraction amorphe est assez importante dans les deux sols.

L'altération semble plus progressive dans le sol sur labradorite, sans doute à cause de l'âge du sol (15 000 à 20 000 ans), qui est bien inférieur à celui du sol dioritique formé à partir d'une arène qui est vieille de plusieurs centaines de milliers d'années.

b) Bilans approchés de l'altération

L'objectif essentiel des bilans est d'établir une évaluation des pertes par altération. Le calcul des pertes doit se faire "en vraie grandeur", en choisissant un étalon interne (LELONG, 1967) aussi invariant que possible. A ce stade de l'étude, nous pouvons, avec une approximation raisonnable, justifier ce choix qui varie avec le type de sol :

- Les andosols : l'étalon interne sera l'alumine, dont nous avons amplement rappelé et discuté les mécanismes de stabilité géochimique.

- Le sol podzolique : l'étalon interne sera la crystoballite corrigée d'une perte de 20 %. Cette hypothèse est une approximation qui tient compte de la granulométrie très fine de ce minéral en aiguilles dans les sphérolites de dévitrification. Nous rappelons en effet que dans les sols tempérés, l'hypothèse à quartz constant n'est qu'approchée à 5 ou 10 % près (MEILHAC, 1970 ; LELONG et SOUCHIER, 1970).

- Dans les sols brunifiés : + sur diorite, l'hypothèse à quartz constant est admissible. Elle dérive d'ailleurs de l'augmentation indiscutable du quartz de la roche-mère vers la surface ;

+ sur labradorite, le minéral le plus invariant est certainement l'augite qui, malheureusement, n'a pu être convenablement estimé dans la fraction ferro-magnésienne (augite + hornblende + olivine). Par souci de simplification, et de comparaison avec les andosols, nous avons conservé l'alumine comme étalon interne, en introduisant une correction de perte de 25 %. Cette hypothèse à alumine corrigée est admissible par référence notamment à la perte observée dans le sol brun sur diorite. D'autre part, cette hypothèse à Al_2O_3 corrigée de 25 % conduit à une perte d'environ 30 % de la fraction ferro-magnésienne, qui paraît être une approximation convenable de la fraction la plus labile (olivine + hornblende).

c) Caractères généraux de l'altération au cours de la pédogénèse (tableau II₁₃)

Andosolisation

L'alumine étant supposée invariante, les pertes globales de matière dans les deux andosols types sont proches de 40 % (35 % pour le

Mercoeur, 37 % pour Marlieux). Les 2/3 de ces "pertes" sont constituées de silice (21 et 23 %), le reste étant évidemment les alcalino-terreux et alcalins.

Pour une bonne part, ces pertes sont effectives dès l'horizon BC, puis elles se poursuivent à un rythme plus lent.

Podzolisation

Ce bilan, faiblement soustractif, n'est pas très différent de celui de la podzolisation commençante sur granite (SOUCHIER, 1971). Ce fait est intéressant à souligner car cette rhyolite de Lusclade est parmi les roches-mères de nos sols types, celle qui contient le plus de "verre" optiquement défini. Il est vrai que la roche est massive, mais cet exemple montre bien que l'état cristallin est un facteur d'altérabilité moins important que la composition chimique et l'état de division.

Brunification

Les "pertes" en valeur absolue sont à peu près aussi importantes que dans le cas de l'andosolisation, mais elles sont de nature bien différente.

Il s'agit en effet ici de pertes de silice et d'alumine combinées dans les réseaux des argiles qui viennent s'ajouter aux pertes sous formes solubles des bases et d'une partie de la silice. Nous avons vérifié, dans le cas des sols bruns sur roche basaltique, que le lessivage d'argile était effectivement important à en juger par la fréquence et l'importance des revêtements orientés.

2.3.- Résumé et Conclusions

Au point de vue minéralogique, l'altération au cours de l'andosolisation est caractérisée tout d'abord par deux faits essentiels :

a) L'intensité de l'altération des feldspaths qui fournissent la plus grande partie de la silice et de l'alumine amorphe. La recombinaison de ces deux éléments sous forme d'argile est très limitée, la majeure partie de l'alumine étant combinée au carbone ; ceci donne à la silice libre la possibilité d'être évacuée hors du profil.

Parmi les minéraux ferro-magnésiens, l'olivine s'altère plus rapidement que l'augite qui résiste bien lorsqu'elle est sous forme de phéno-cristaux.

b) Le caractère particulier du complexe d'altération en grande partie amorphe, la silice non combinée étant progressivement éliminée de ce complexe.

Même sur un faciès assez vitreux, la podzolisation observée sur rhyolite est caractérisée par une altération faible au cours de laquelle on observe surtout la libération sur place des argiles déjà présentes dans la roche-mère altérée.

Dans la brunification, l'altération est intense, mais les éléments libérés se recombinaient sur place, pour une part importante, au sein des réseaux argileux. Aux pertes habituelles sous forme soluble, s'ajoutent les pertes sous forme de lessivage des argiles.

Tous ces résultats sont résumés de façon synoptique par les quelques chiffres du tabl. II₁₃, qui rappelle les ordres de grandeur des pertes de matière, l'importance du complexe d'altération et du total de la matière hydrolysée (pertes + amorphes + argile).

Le dernier paramètre qui a à peu près la même valeur pour le sol dioritique que pour les sols basaltiques, montre bien que l'andosolisation est le fait d'une altération très rapide puisqu'en quelques 6 000 ans, le total de la matière hydrolysée est du même ordre de grandeur que celui auquel on arrive sur diorite durant un temps au moins dix fois supérieur.

3.- FORMATION ET EVOLUTION DES MINERAUX SECONDAIRES

Comme nous venons de le voir, l'andosolisation est un processus qui est tout d'abord caractérisé par la formation d'une très petite quantité de minéraux secondaires cristallisés. Cependant, la nature de ces minéraux et les hypothèses que l'on peut faire sur les processus qui conduisent à leur formation et à leur évolution ultérieure, sont très importantes du point de vue des mécanismes de l'altération et de la pédogénèse.

C'est pourquoi de très nombreux auteurs ont étudié les andosols du point de vue minéralogique. La liste des minéraux que l'on trouve est à peu près toujours la même, seules varient les proportions relatives, d'autant plus difficiles à établir que les quantités sont faibles en valeur absolue.

Pour les raisons que nous avons établies antérieurement, il semble que, malgré les apparences, les minéraux 1/1 soient majoritaires :

- Halloysites, métahalloysites glomérulaires et tubulaires
- Kaolinites bien cristallisées

et nous joindrons à ce groupe l'imogolite, minéral fibreux hyposiliceux, dont le rapport silice/alumine est également voisin de 1.

Les minéraux 2/1 les plus fréquents sont :

- des vermiculites (et intergrades alumineux)
- des smectites
- des illites.

Les nombreux auteurs qui ont décrit de telles associations sont à peu près tous mentionnés dans la revue bibliographique de QUANTIN (1972) et l'article synthétique de WADA et AOMINE (1973). La plupart établissent des "filiations" entre les amorphes et les divers types d'argiles, sans toutefois préciser exactement les mécanismes envisagés ni les sites où se forment et évoluent ces argiles.

Quant à nous, nous pensons que le terme de filiation peut avoir deux sens différents :

S'il s'agit d'héritage ou de transformations modérées du réseau dont la trame reste stable, le terme s'applique au sens strict.

Par contre, dans le cas où l'on écrit Halloysite → Kaolinite, s'il s'agit d'halloysites glomérulaires, il est bien évident qu'une telle filiation ne peut se faire sans que les éléments du réseau de l'halloysite

Tableau II₁₃.- Bilans d'altération. Pertes de matière et produits d'altération.

Types de sol	I		II			Mat. altérée = I + II	Invariant	
	Perte de Matière		Complexe d'altération				Nature	Teneur dans la R.M.
	Ordre	Perte totale	Argile	Amor.	Total			
<u>ANDOSOLS</u>								
Chaîne des Puys Mercoeur	Al<Fe<<Si, Ca, Mg<K, Na	35	3,5	25,5	29	64	Al ₂ O ₃	15 %
Cantal (Marlieux)	- id -	38	6,5	21,5	28	66	Al ₂ O ₃	13,5 %
<u>SOLS BRUNS</u>								
Labradorite (Pontgibaud)	Al<K, Si<Fe<Na, Mg, Ca	36	13	11	24	60	Al ₂ O ₃ "corrigé"	16,5 %
Diorite (Le Hohwald)	Al, Si, K<Fe<Na, Mg, Ca	49	9	5	14	63	Quartz	8 %
Granite *								
Sol jeune (Horodberg, 157)	Fe<K, Al, Si<Na<Mg, Ca	7	4,5	2,5	7	14	Quartz	28 %
Sol évolué (Blancherupt, 151)	- id -	22,5	8	2,5	10,5	33	Quartz	29 %
<u>SOLS PODZOLIQUES</u>								
Rhyolite (Lusclade)	Fe<Al, Si<K, Na, Ca	12	11	3	14	26	Cristoballite "corrigée"	32 %
Granite * (Plainfaing (164))	Fe<K, Si, Al<Na<Mg, Ca	7	4	1	5	12	Quartz	40 %

* In : SOUCHIER, 1971

passent en solution avant de se réorganiser dans le nouveau réseau de la plaquette de kaolinite. C'est là, d'ailleurs, un exemple d'application des règles générales de la cristallogénèse des argiles qui sont à la base de la plupart des travaux publiés dans le cadre du Colloque sur la Genèse et la Synthèse des Argiles (1961). Dans ce cas, le terme de filiation indique le passage d'un état d'équilibre correspondant à certaines conditions physico-chimiques, à un nouvel équilibre, ce qui est plus proche d'une néoformation que d'une transformation (MILLOT, 1964).

C'est pourquoi nous essaierons plutôt de situer l'argilogénèse dans le temps et dans l'espace, au cours de l'altération. Nous tenterons de distinguer ce qui peut se passer au cours de la pédogénèse dans les solutions du sol, donc en présence de molécules organiques de ce qui peut intervenir, soit avant la pédogénèse, soit au sein des éléments de roche dans les tout premiers stades de l'altération.

En nous plaçant "du point de vue du sol", nous appellerons argiles héritées ou transformées, celles qui ont cristallisé avant ou en dehors de la formation du sol, et minéraux néoformés, ceux qui cristallisent dans les solutions du sol.

a) Minéraux 2/1

Trois filières d'héritage et/ou de transformation sont possibles :

- altération des olivines en iddingsite : l'iddingsite est en fait un mélange de chlorite et de goéthite qui peut se former au sein de la roche encore très saine.

- altération hydrothermale des scories dès leur mise en place, qui donne fréquemment des smectites (SCHWERTMANN, 1968 ; GRIM, 1953).

- chloritisation des hornblendes et des biotites, qui parfois existent en très petite quantité.

Cependant, nous ne pouvons écarter l'éventualité d'une formation très précoce de smectites dans les tout premiers stades de l'altération, lorsque les solutions sont encore très riches en cations et en silice (QUANTIN, 1972).

Toutes ces argiles peuvent ensuite évoluer dans le sol où elles représentent une proportion croissante au cours de l'altération soustractive et adopter progressivement un comportement de vermiculite ou de chlorite alumineuse (HETIER et TARDY, 1969).

b) Les minéraux 1/1

Les conditions de formation de l'halloysite, et tout particulièrement de l'halloysite glomérulaire qui semble être une espèce minérale spécifique des andosols, ne sont pas clairement établies. On pense classiquement que ce minéral se forme en milieu désaturé en silice et en bases, mais cependant moins lessivant que le milieu de formation de la kaolinite (SIEFFERMANN, 1969). Par contre, DIXON et al. (1974) admettent la formation des halloysites glomérulaires et tubulaires (ICOLE, 1971) au sein même des verres vésiculaires dans un stade très précoce de l'altération. ICOLE a également observé des halloysites

au sein même des feldspaths. Cette interprétation n'est pas incompatible avec les observations de AOMINE et WADA (1962), bien que ces auteurs n'observent l'halloysite que dans les sites où la désilicification est effectuée (conduits de racines). En effet, l'halloysite peut être présente dans l'ensemble dit "allophane" qui semble amorphe d'après les seuls rayons X.

La kaolinite proprement dite forme des feuillets bien réguliers, qui ne sont pas recouverts d'acides humiques et qui sont aisément observables après l'élimination des acides fulviques.

Il semble donc qu'on puisse envisager la formation de la kaolinite au sein des solutions du sol, après le lessivage des bases et de la silice à pH assez bas.

Le terme ultime de l'évolution est habituellement représenté par les sols gibbsitiques fréquents dans les sols volcaniques tropicaux (présence possible de gibbsite dans le sol andopodzolique du Puy de Dôme).

L'imogolite est présente dans tous les sols que nous avons étudiés mais, semble-t-il, en quantité modérée. Il paraît établi que sa formation est compatible avec la présence de matière organique (WADA et MATSUBARA, 1968). D'après KANNO et al. (1968), il semble que l'on puisse la considérer comme un précurseur de la kaolinite, mais peut-être reste-t-elle stable au cours de l'évolution pédologique : seule l'expérimentation, et non de simples observations, pourrait répondre à de telles questions.

En guise de conclusion, nous pouvons proposer, en tenant compte de l'ensemble de toutes nos données, le schéma suivant :

Minéraux primaires	Altération hydrothermale	Altération précoce	Pédogénèse
Olivine	Chlorite (iddingsite)	-----	} Vermiculite Intergrade-Al Chlorite-Al
Augite			
Hornblende	Chlorite	-----	
Biotite	Chlorite	-----	
Feldspaths	} Smectites	} Smectites	} Smectites Vermiculite ± Al
Verres	Halloysite (glomérulaire ?)	(tubulaire ?)	Kaolinite Imogolite Gibbsite

Ce schéma n'est pas très différent des conclusions auxquelles étaient parvenus GASTUCHE et al. (1961) et CORRENS (1961) en étudiant des altérations basaltiques du Congo et d'Islande.

4.- ETUDE EXPERIMENTALE DE LA DESILICIFICATION DIFFERENTIELLE

Comme nous venons de le voir, le phénomène de désilicification des andosols est très généralement observé aussi bien en zone tropicale qu'en zone tempérée : de ce point de vue, PEDRO et ROBERT comparent l'andosolisation d'un profil sur scorie de la Chaîne des Puys à la ferallitisation du point de vue de l'intensité de ce phénomène.

D'autres auteurs tels que ZEBROWSKI (1973) à la Réunion, HEILMANN et GASS (1974) en Alaska, ou MOINEREAU (1974) dans le Velay, pensent que, même sur matériaux basiques, l'évolution peut se poursuivre jusqu'à la podzolisation sous l'influence d'un climat froid et humide, c'est-à-dire d'une redistribution générale de tous les éléments, non seulement silice, mais aussi fer et alumine.

Pour notre part, nous pensons que pour qu'on puisse parler de podzolisation, il faut qu'il y ait complexation et entraînement dans le profil (chéluviation) d'alumine et de fer sous forme de complexes pseudo-solubles. Or, dans les andosols, nous observons bien une grande quantité de complexes organo-minéraux riches en aluminium et en fer, mais ces complexes sont immobiles.

L'alumine et le fer sont stables, presque invariants, alors que la silice est évacuée hors du profil.

Ce mécanisme de désilicification en présence de composés organiques est si important pour expliquer l'andosolisation, que nous avons voulu essayer de le reproduire expérimentalement. Pour organiser cette expérience, nous nous sommes inspirés de l'étude expérimentale très importante de BELOUSOVA et TONKONOGOV (1968), qui ont étudié au laboratoire l'altération de quatre types de cendres volcaniques du Kamchatka sous l'influence d'acides fulviques purifiés. Ces auteurs ont étudié à la fois l'altération des matériaux minéraux et l'effet d'insolubilisation sur les composés organiques de l'aluminium et du fer au cours d'expériences de percolations répétées pendant deux semaines, avec la même solution fulvique. Mais ils n'ont pas suivi le comportement de la silice au cours de l'expérience.

Nos expériences de plus courte durée (une semaine) consistaient à agiter le sol ou le matériau étudié dans la solution organique (extraits de litière de Hêtre) durant deux heures, puis à récupérer la solution par ultracentrifugation et filtration sur millipore. L'expérience, précédée et suivie de deux lavages à l'eau, comportait dix extractions successives, en renouvelant à chaque fois la solution organique. Fer, alumine et silice ont été dosés systématiquement dans tous les extraits (le calcium dans quelques cas, à titre de contrôle).

Selon la concentration et l'agressivité des solutions organiques utilisées, nous avons ainsi pu simuler expérimentalement les processus de podzolisation et d'andosolisation et évaluer les pertes possibles de silice par simple dissolution, en présence de composés organiques.

4.1.- Matériel et Méthodes

a) Matériel

Les extraits organiques

α) Hydrosolubles de litière de Hêtre

12 heures d'agitation à 30°C
 Centrifugation 30' à 30 000 t.min.
 Eventuellement, décationisation par résines
 H⁺(Amberlite IR 120 - 500 g/3 l d'extrait) jusqu'à pH 3
 Filtration stérilisante à 0,22μ

β) Acides fulviques (A₁ andosol)

Extraction NaOH 0,1N (100 g sol/2 l réactif)
 Précipitation des acides humiques par résines H⁺ (pH 3)
 Décationisation par résines H⁺
 Filtration à 0,22μ

Les substrats minéraux

α) La scorie (roche-mère de l'andosol type Mercoeur 865)

Concassée et lavée pour éliminer les parties altérées
 Broyée finement
 Stérilisée par irradiation γ

β) Le sol ((B) de l'andosol type Mercoeur 865)

Broyé finement
 Stérilisé par irradiation γ (4 M Rad)

γ) Les gels

Coprécipitation par l'eau d'isopropoxyde d'aluminium
 et d'Ethylsilicate mis en solution en proportion convenable dans le benzène.
 Cette méthode dérivée de celle de LEONARD et al. (1964) donne des gels amorphes exempts d'impuretés cationiques ou anioniques qui ont servi de "modèle" pour étudier les propriétés des allophanes (de VILLIERS, 1971).
 Après précipitation, les gels sont lavés et séchés à l'étuve pour éliminer les alcools et le benzène, puis finement broyés.
 Stérilisation par irradiation γ (4 M Rad).

b) Protocole expérimental

α) Prise d'essai :

Gel	1 g
Sol	2 g
Scorie	4 g
Extrait organique	50 ml

β) Déroulement de l'expérience

Les prises d'essai de matériel minéral sont ajoutées aux 50 ml de solution organique dans des tubes à centrifuger de 100 ml, qui sont mis en agitation, d'abord par l'action d'un barreau aimanté, pour frag-

A222

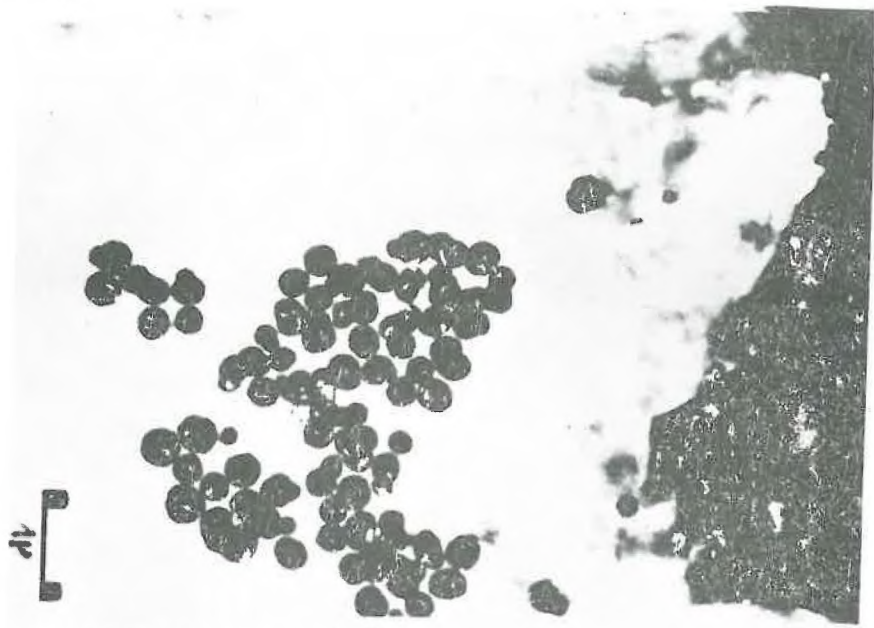
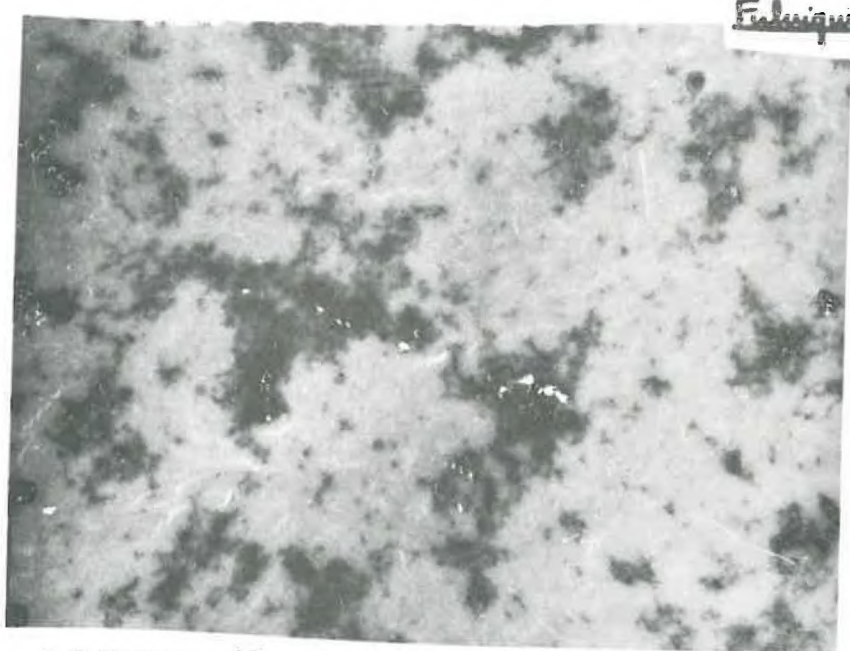


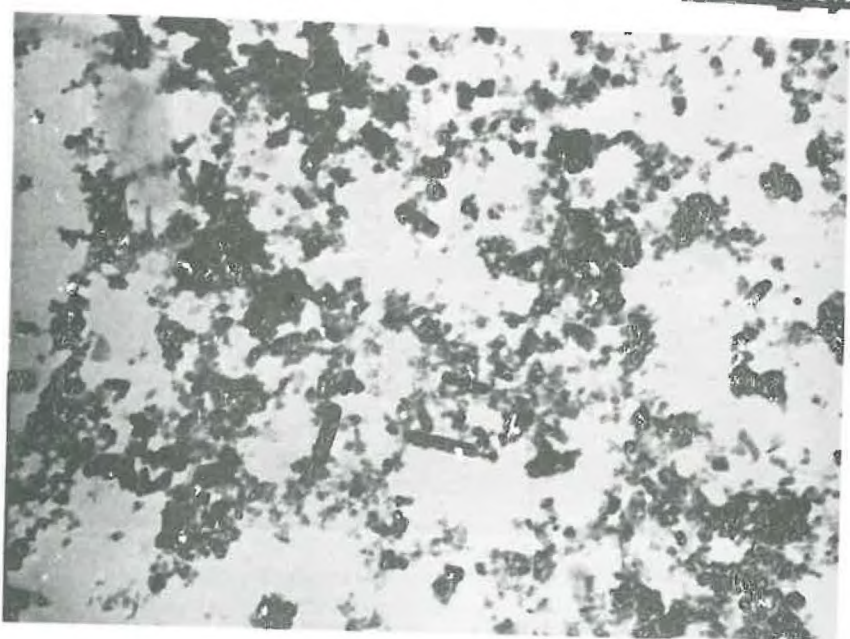
Photo 1 : Acides fulviques dialysés



Fulviques pH 2,5

1 μm

Photo 2 : Acides fulviques décatonisés



Filtre 0,22 μm Sol

1 μm

Photo 3 : Fraction supérieure à 0,22 μ