

QUELQUES PROGRES RECENTS DANS LA CONNAISSANCE
DES PRODUITS AMORPHES DES SOLS

P. SEGAIEN

- 1 - Nature des constituants amorphes
 - 2 - Extraction des produits amorphes
 - 3 - Amélioration des connaissances sur l'allophane
 - 3.1. - Formule de l'allophane
 - 3.2. - Structure de l'allophane
 - 3.3. - Coordination de l'aluminium
 - 3.4. - Fixation de l'eau
 - 3.5. - Forme des particules
 - 4 - Amélioration des connaissances sur l'imogolite
 - 5 - Les produits amorphes de synthèse
 - 5.1. - Hydroxydes
 - 5.2. - Alumino-silicates
 - 5.3. - Altérations artificielles de roches
 - 6 - Détermination chimique des constituants amorphes
 - 6.1. - Méthodes non cinétiques
 - 6.2. - Méthodes cinétiques
 - 7 - Place des produits amorphes dans l'altération
 - 8 - Les produits amorphes dans quelques sols du globe
 - 8.1. - Les sols non andiques
 - 8.2. - Les andosols
 - 9 - Conclusions
 - 10 - Bibliographie
-

Services Scientifiques Centraux de l'O.R.S.T.O.M.

70 - 74 , route d'Aulnay - 93140 BONDY

Les constituants minéraux amorphes des sols font l'objet, depuis quelques années, de travaux de plus en plus nombreux. Aussi, la bibliographie les concernant est-elle déjà particulièrement abondante et est-il toujours très difficile de la connaître de manière exhaustive.

Je n'ai voulu faire ici que le point sur quelques problèmes particuliers que j'ai essayé d'approfondir. Les données qui sont fournies viendront compléter le travail élaboré l'an dernier par P. QUANTIN sur les ansols. Car, bien entendu, s'il existe des produits minéraux amorphes dans beaucoup de sols, c'est dans les andosols qu'ils sont le plus abondants et que leur connaissance risque d'être la plus utile.

1 - Nature des constituants amorphes des sols.

On peut diviser les constituants amorphes en deux catégories, les oxydes et hydroxydes d'une part, les silicates d'autre part.

Dans la première catégorie, il existe des produits manganiques, titanés, mais ce sont l'opale SiO_2 , $n\text{H}_2\text{O}$, la stilpnosédécrite Fe_2O_3 , $n\text{H}_2\text{O}$, l'alumogel ou cliachite Al_2O_3 , $n\text{H}_2\text{O}$ qui sont, bien évidemment, les plus importants dans les sols. A la deuxième catégorie, appartiennent les silicates de fer et surtout d'alumine où les allophanes sont les représentants tout particulièrement importants. Ces produits ne sont jamais purs et sont associés à des impuretés diverses qui ont empêché qu'ils ne cristallisent.

La notion d'amorphe peut être d'ailleurs mise en question car, avec le développement de techniques comme la diffraction d'électrons, il n'y a guère de substance qui soit complètement dépourvue d'organisation géométrique. Par contre, si on fait appel à la diffraction des rayons X, leur comportement est suffisamment particulier par l'absence de pics caractéristiques. Par ailleurs, ce sont des produits relativement riches en eau et leur diagramme d'analyse thermique différentielle est caractérisé par un pic endothermique correspondant à un départ d'eau à basse température. Ces produits présentent une surface spécifique élevée (plusieurs centaines de mètres carrés). Du point de vue de la charge électrique, les hydroxydes n'en possèdent pas ; par contre, les silicates en ont une qui peut être élevée (jusqu'à 300 mé/100 g).

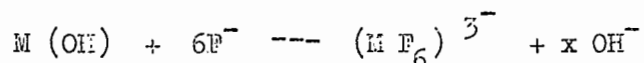
Il existe à côté des produits précédents des composés qui ont des caractéristiques intermédiaires entre les produits amorphes et cristallisés.

Deux d'entre eux ont un intérêt ; la pseudo-boehmite présente un mauvais spectre de diffraction X de boehmite mais, dans les synthèses qui peuvent nous intéresser, n'est pas un précurseur de la boehmite mais de trihydroxydes (comme la bayerite) ; l'imogolite est un silicate d'alumine, proche de l'allophane, avec lequel il voisine dans le sol et dont il est difficile de le séparer. Ce produit présente un spectre de diffraction X qui peut servir à l'identifier.

Pour étudier ces produits, on fait appel à des techniques très variées. L'analyse chimique, l'analyse thermique, la diffraction des rayons X, l'absorption dans l'infra-rouge, la microscopie électronique, constituent un ensemble assez lourd qui exigent des laboratoires bien équipés. Ces techniques ont permis des progrès notables sur la nature, la répartition dans les profils et dans l'espace de ces constituants.

Mais sur le terrain, on a été très longtemps gêné par la difficulté d'identifier rapidement les constituants amorphes. On l'est toujours dans un grand nombre de cas, en particulier celui des sols à sesquioxides (sols ferrallitiques et fersiallitiques) où le laboratoire, seul, peut permettre l'identification des produits.

En ce qui concerne les allophanes, par contre, un très grand pas a été franchi lorsqu'une découverte déjà ancienne (EGAWA, 1960) a été mise en pratique par PILLDES et FERROT en 1966. Une solution de fluorure de sodium est susceptible de déplacer certains OH^- des allophanes. Si la concentration de ces ions est suffisante, elle permet le virage au violet d'une solution de phénolphtaléine



Cette réaction a lieu avec des produits alumineux mais non ferrugineux ; elle permet de donner très rapidement une idée sur la présence d'allophane dans un sol.

Peu de temps après cependant, des précisions ont été apportées, par BRYDON et DAY (1970), par HETIER (1970) sur la possibilité de généraliser ce test. Il a été montré qu'un certain nombre de sols et tout spécialement les podzols (horizon Et), des hydroxydes d'aluminium fraîchement précipités, de la gibbsite broyée finement, de la chlorite alumineuse etc... étaient susceptibles d'échanger des OH^- en quantité suffisante pour faire monter le pH et provoquer le virage de la phénolphtaléine. Malgré ces restrictions, les services que peut rendre le réactif au fluorure dans l'identification, sur le terrain des andosols sont considérables.

2 - Extraction des produits amorphes

Lorsqu'on a affaire à des quantités relativement faibles de substances amorphes, on est tenté de les dissoudre par un réactif approprié afin de voir quel effet elles pouvaient avoir sur l'échantillon. C'est le cas des oxydes et hydroxydes.

Les silicates d'alumine sont, par contre, en quantité importante et il peut être intéressant d'isoler le produit en le séparant des autres constituants. On y parvient généralement par des traitements acides et alcalins (cf. exposé de F. COLMET DAAGE).

Beaucoup de chercheurs sont tentés de purifier les silicates en les débarrassant des produits ferrugineux qui les accompagnent. On s'adresse pour cela à la technique de MEHRA et JACKSON (1960) qui fait appel à un mélange de dithionite, citrate et bicarbonate de sodium à pH 7,3. Cependant, IIMURA (1969) est conscient des difficultés que présente la purification des échantillons, car on ne sait pas toujours très bien sous quelle forme se trouve le fer. De plus, les réactifs réducteurs et complexants utilisés sont susceptibles d'attaquer d'autres constituants amorphes et même les produits cristallisés.

Aussi, certains chercheurs essaient de limiter l'emploi de réactifs susceptibles d'avoir une action sur les substances à extraire. HAMBLIN et GREENLAND (1972) font appel aux ultrasons qu'ils appliquent à une suspension obtenue par traitement de l'échantillon par l'ammoniaque (jusqu'à pH 10,5). RUSSEL et al (1969) font également appel aux ultrasons mais traitent ensuite au réactif de MEHRA et JACKSON pour enlever le fer ; puis traitent à la soude et aux ultrasons pour enlever l'allophane ; une dispersion subséquente à l'acide chlorhydrique permet de séparer l'imogolite.

3 - Amélioration des connaissances sur l'allophane

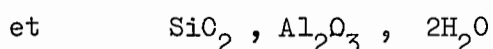
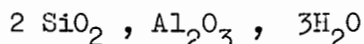
Il est utile de rappeler l'existence de deux formes envisagées par FIELDER dès 1955 et évoquées par FURKERT et FIELDER (1958) à Adélaïde.

L'allophane B est riche en particules de silice que certains auteurs japonais ont attribuée à la cristobalite. Cette forme ne donne pas de pic exothermique lorsqu'on la chauffe à haute température. Elle évolue en allophane A moins riche en silice, qui fournit un pic exothermique. Cette forme est considérée comme précurseur de l'halloysite. Cette subdivision ne semble pas suivie par les chercheurs japonais pour lesquels l'excès de silice est effectivement de la cristobalite.

3.1. Formule de l'allophane

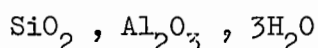
Bien que l'allophane soit considérée comme un produit amorphe, on s'efforce de lui trouver une formule en étayant les analyses chimiques sur des mesures d'absorption dans l'infra-rouge, des déterminations de capacité d'échange, de surface spécifique etc ...

WADA (1967) , considère que l'allophane est un mélange de deux individus :

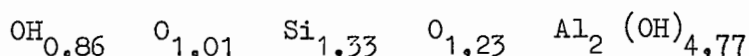


Dans les sols, on peut avoir l'un ou l'autre , ou un mélange des deux, ce qui se traduit par un rapport silice/alumine compris entre 1,0 et 2,0.

RUSSELL et al (1969) proposent une formule unique :



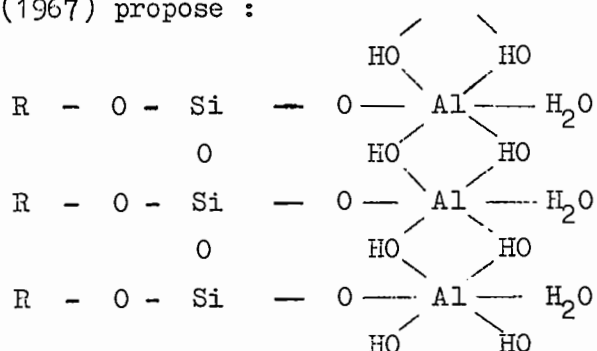
IIMURA (1969) va plus loin. L'eau est attribuée à Si et Al sous forme d' OH^- et il aboutit à une formule du type suivant :



Des rapports silice/alumine beaucoup plus élevés ont été obtenus par QUANTIN (1972) aux Nouvelles-Hébrides dans des andosols eutrophes, tandis que des valeurs analogues à celles des auteurs précédents sont obtenues dans les andosols oligotrophes. Par conséquent, la simplicité qu'on pensait avoir montré pour certaines substances est difficilement généralisable.

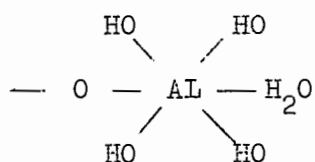
3.2. Structure de l'allophane

Des propositions de structures ont été faites par divers chercheurs japonais. WADA (1967) propose :



Deux cas sont alors possibles :

Si $Si/Al = 1/2$ R est remplacé par :



et on a une structure symétrique par rapport aux Si :

Si $Si/Al = 1$ R est remplacé par H

Ce sont ces deux individus dont l'existence est invoquée par WADA. Les structures peuvent avoir des défauts et des positions tétraédriques (Si) et octaédriques (Al) peuvent être vides. Il peut y avoir également remplacement de $1 Al + 1/2 Si$ par $5H$.

Cette structure est essentiellement fibreuse et implique que l'aluminium est hexacoordonné.

UDAGAWA et al (1969) pensent que l'allophane est plutôt phylliteuse que fibreuse et s'appuient sur le comportement de l'allophane au chauffage. Le chauffage transforme l'allophane en spinelle puis en mullite à la manière de la kaolinite. Ils en déduisent une structure phylliteuse initiale pour l'allophane.

3.3. Coordination de l'aluminium

Le schéma structural présenté par WADA implique que la totalité de l'aluminium est hexacoordonné ; le passage à l'aluminium tétracoordonné se faisant uniquement au moment du chauffage.

Des mesures déjà anciennes d'EGAWA (1964) avaient pourtant permis de conclure que Al_{IV} et Al_{VI} étaient présents dans le rapport 1/1. UDAGAWA et al (1969), au moyen de fluorescence X trouvent qu'il y a 60% d' Al_{VI} . Par chauffage à 700° , tout cet Al_{VI} est converti en Al_{IV} .

LAI et SWINDALE (1969) par des mesures d'absorption dans l'infra-rouge et de capacité d'échange, concluent qu'il existe des groupes Al_{IV} - O - Al_{IV} stables.

3.4. Modes de fixation de l'eau

Deux types de résultats ont été obtenus.

Pour WELLS et FURKERT (1971) (mesures par analyse thermique différentielle et absorption dans l'infra-rouge), l'eau est sous forme de masses de

molécules liées par des ponts hydrogène. Une action mécanique provoque la rupture de ces amas et les molécules se répartissent à la surface des argiles. Pour KITAGAWA (1971), l'eau est répartie sous forme de films moléculaires à la surface des particules.

3.5. Forme des particules

L'observation au microscope électronique permet de voir l'allophane sous forme d'amas de 50 à 500 Å. En principe le faciès fibreux est réservé à l'imogolite ; cependant, on peut avoir aussi de l'allophane fibreuse. Pour KITAGAWA, les particules élémentaires sont des sphères de 50 à 60 Å de diamètre.

4 - Amélioration des connaissances sur l'imogolite

Rappelons que ce produit a été découvert en 1962 par YOSHINAGA et AOMINE et qu'il a été différencié de l'allophane sur les bases suivantes :

- Il se disperse en milieu acide ;
- Il présente en diffraction X des bandes assez larges ; en analyse thermique, un pic endothermique entre 410° et 430° ;
- Il se présente sous forme de fils en microscopie électronique.

Pendant longtemps l'imogolite n'a pas été reconnue comme espèce minérale FLEISCHER (1963) et le nom a été écrit entre guillemets. En 1969, au congrès de Tokyo, l'imogolite a reçu une homologation officielle.

La séparation pose le même type de problèmes que l'allophane et la séparation du fer implique l'emploi de réactifs assez agressifs. On se réfère le plus souvent à la technique de séparation des inventeurs. L'emploi des ultrasons facilite l'obtention du produit (RUSSEL et al, 1969).

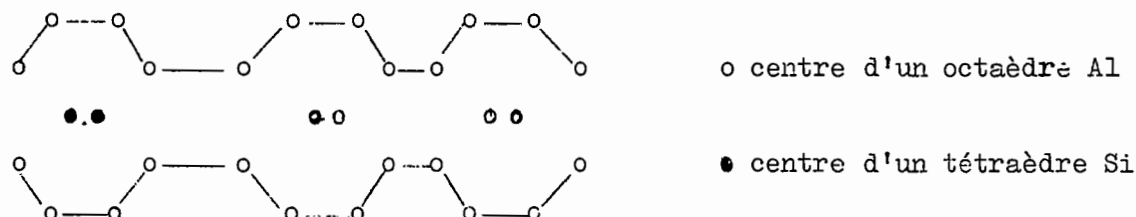
La composition chimique est de mieux en mieux cernée :

- | | | | | |
|------|---|-----------|----------------------|-------------------------------|
| 1.1 | $\text{SiO}_2, \text{Al}_2\text{O}_3$, | 2,3 à 2,8 | H_2O | WADA et YOSHINAGA, 1969. |
| 1.16 | $\text{SiO}_2, \text{Al}_2\text{O}_3$, | 2,24 | H_2O | YOSHINAGA et YAMAGUCHI, 1970. |
| 1.5 | $\text{SiO}_2, \text{Al}_2\text{O}_3$, | 2,5 | H_2O | RUSSEL et al, 1969. |

La diffraction des rayons X fournit des raies ou bandes qui sont modifiées par le chauffage :

- | | | | | |
|--------|---------------------------|--------|---------------------------|-----------|
| 12,7 Å | $\xrightarrow{300^\circ}$ | 17,7 Å | $\xrightarrow{400^\circ}$ | disparaît |
| 7,4 Å | $\xrightarrow{300^\circ}$ | | | disparaît |

La structure en chaîne que WADA avait préconisée a été perfectionnée par RUSSELL et al qui pensent que les octaèdres d'Al - O sont disposés en zig zag et séparés par des groupes isolés de Si_2O_7 :



La microscopie électronique donne des images de fibres de très bonne qualité (YOSHIMAGA et al, 1968).

On peut indiquer, comme conclusion pour cette partie, que l'isolement des silicates d'alumine amorphes pose encore de sérieux problèmes du fait de l'emploi de réactifs susceptibles d'attaquer les produits que l'on cherche à isoler et de modifier leurs propriétés.

Cependant, on a progressé dans diverses voies : formules, structures, coordinence de l'aluminium etc ... Ceci tend à montrer que les produits sont bien des mélanges. Leur cristallinité est faible mais, peu à peu, les connaissances dans ce domaine progressent. Ces connaissances sont d'ailleurs fortement soutenues par l'étude des produits amorphes de synthèse.

Par ailleurs, l'imogolite a été identifiée très largement au dehors du Japon puisqu'on en a trouvé en Allemagne (JARITZ, 1967), en Amérique Latine (COLLET DAAGE et al, 1969 ; BESOAIN, 1969., en Papouasie (GREENLAND et al, 1969) ; aux Nouvelles Hébrides (QUANTIN, 1972).

5 - Les produits amorphes de synthèse

Un certain nombre de substances minérales amorphes ont été préparées au laboratoire dans le but d'obtenir des renseignements sur la nature de ceux que l'on observe dans les roches et les sols. Certains d'entre eux sont fabriqués en vue d'usages industriels (catalyseurs par exemple). D'autres enfin, sont des étapes de certaines fabrications.

Il est bon de rappeler que l'obtention de produits amorphes purs n'est pas chose aisée. Si on précipite un sel de fer ou d'aluminium par une base sans éliminer les anions, on inhibe la cristallisation et le produit se maintient longtemps impur et amorphe. HERBILLON et GASTUCHE (1962) ont montré qu'une dialyse poussée des gels d'alumine aboutissait à une cristallisation de trihydroxydes. L'obtention de produits amorphes purs est très difficile. Au début de ce siècle WISLICENUS (1908) a pu préparer une alumine pure en traitant un amalgame d'aluminium par la vapeur d'eau.

Une bonne technique est celle qui a été présentée par HOANG-VAN et TEICHNER (1969), en partant de chlorure d'aluminium et carbonate d'ammonium. Le produit obtenu est longuement lavé et centrifugé puis chauffé à 400°. Un hydroxyde amorphe pur finit par se transformer en produit cristallisé.

5.1. Hydroxydes

Un produit assez particulier est la pseudo-boehmite qui apparaît au cours du procédé DEVILLE-PECHINEY de préparation de l'aluminium à partir de bauxites. L'aluminate de sodium est traité par du gaz carbonique et on obtient d'abord un produit amorphe qui évolue en pseudo-boehmite puis en bayérite et gibbsite.

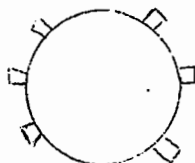
Au laboratoire, lorsqu'on cherche à préparer des produits amorphes, la pseudo-boehmite apparaît avant les trihydroxydes (CALVET et al, 1953). PA HO HSU (1967) a essayé de tirer au clair l'apparition de ce produit. Il constate qu'il prend naissance lorsque les anions (Cl^- ou SO_4^{2-}) sont présents en abondance. Il étudie donc l'apparition d'hydroxydes d'aluminium en présence de sels (Cl Na). Il constate que par des concentrations très faibles, il obtient directement de la bayérite, mais que si la concentration dépasse 3 M, il se forme de la pseudo-boehmite.

La manière dont on met en contact les produits a son importance. Si on met ensemble le chlorure de sodium, le sel d'aluminium et la soude, on obtient de la pseudo-boehmite, par simple dilution. Si on dissout le sel d'abord dans la soude et qu'on ajoute ensuite l'aluminium, on passe directement à la bayérite sans pseudo-boehmite. Le potassium a le même effet que le sodium, mais le calcium supprime la phase pseudo-boehmite. Par conséquent, l'obtention de ce produit est très difficile à contrôler. Il faut rappeler que la pseudo-boehmite n'est pas le précurseur de la boehmite mais de trihydroxydes (bayérite puis gibbsite).

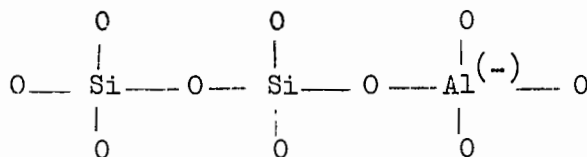
5.2. Alumino-silicates

La synthèse d'alumino-silicates a été poursuivie depuis de nombreuses années au laboratoire du Professeur FRIPIAT à Louvain. De très nombreux articles ont été signés par FRIPIAT, HERBILLON, GASTUCHE, de KILPE, LEONARD, UYTERHOEVEN etc ... CLOOS et al (1969), ont présenté un modèle structural pour les silico-alumines qui tient compte des travaux du laboratoire de Louvain. Trois modèles ont été proposés :

a)



au centre des chaînes de silice, où de temps à autre un aluminium se substitue à un silicium.



à l'extérieur, de manière discontinue, on a des hydroxy-alumine du type $\text{Al}(\text{HO})_2 (\text{H}_2\text{O})_4^+$; l'ensemble est amorphe, le rapport $\text{Al}/\text{Al} + \text{Si} < 40\%$ la capacité d'échange varie de 139 à 112 mé, la surface spécifique de 470 à 198 m^2/g .

b)



l'intérieur est constitué par des silico-alumines du type $(\text{Si}_{40} \text{Al}^{\text{IV}}_{20} \text{O}_{110})$, $n \text{H}_2\text{O}$ où Al est tétracoordonné. A l'extérieur $[\text{Al}^{+\text{O},5} (\text{OH})_{2,5}, m \text{H}_2\text{O}]_{40}$ où

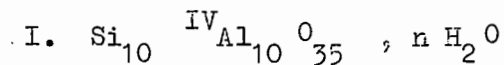
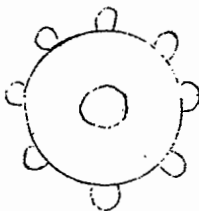
Al est hexacoordonné. Dans ce cas on a les caractéristiques suivantes :

$$\text{Al}/\text{Al} + \text{Si} = 40 \text{ à } 80\%$$

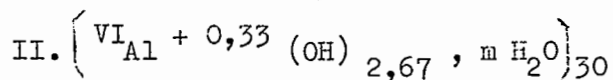
$$\text{Capacité d'échange} = 80 \pm 22 \text{ mé}/100 \text{ g}$$

$$\text{Surface spécifique} = 275 \text{ à } 405 \text{ m}^2/\text{g}$$

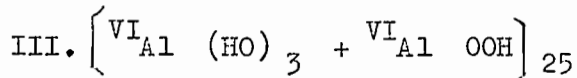
c)



Al tétracoordonné



Al hexacoordonné



"

bayérite et pseudo-boehmite.

Les caractéristiques sont les suivantes :

$$\text{Al}/\text{Al} + \text{Si} = 80 \text{ à } 100 \%$$

$$\text{Capacité d'échange} = 9 \text{ à } 1,6 \text{ mé}/100 \text{ g}$$

$$\text{Surface spécifique} = 314 \text{ à } 215 \text{ m}^2/\text{g}$$

Les caractéristiques des produits silico-alumine de synthèse sont assez proches de celles qui ont été observées pour les allophanes. Ces produits ont un comportement très comparable.

Un schéma assez analogue à celui de CLOOS et al a été présenté par de VILLIERS (1970) et RLEUWIJK et VILLIERS (1970). Ce dernier distingue la succession suivante :

silice amorphe -- silico-alumine amorphe (allophane) chargée négativement -- hydroxyalumine chargée positivement -- alumine cristallisée.

Le point important qui, pour CLOOS, se situait au rapport Al/Al + Si de 40% , est pour de VILLIERS à 22% qui correspond au maximum de capacité d'échange de 300 mé, et à un rapport silice/alumine de 6,0.

Les différences avec le modèle de Louvain sont attribuées au fait que dans le premier cas le point de départ est constitué par des dérivés organiques de l'aluminium, et dans le second des sels d'alumine et la soude.

La comparaison de ces modèles paraît, à première vue, aboutir à deux systèmes différents. Toutefois, il est bon de rappeler que le terme d'allophane couvre une gamme de produits assez variés et que si l'on connaît beaucoup de rapports silice/alumine compris entre 1 et 2, on en connaît également de très élevés. Par conséquent, les deux systèmes au lieu de s'opposer, se complètent.

5.3. Altérations artificielles

Des essais d'altération de verre volcanique en soxhlet ont été effectués par TRICHET (1970). Il réussit à séparer de véritables billes de leur ciment. L'analyse des particules sphériques et leur ciment, tandis que les particules contiennent la presque totalité de la silice et de la magnésie. L'alumine se partage entre les sphères et le ciment. Les sphères sont considérées comme les précurseurs de l'allophane.

Les résultats obtenus par TRICHET sont à rapprocher de ceux de KITAGAWA (1971) qui, par diverses techniques (microscopie électronique, mesure de surface etc ...) arrive à la conclusion que l'allophane est constituée de particules sphériques d'environ 55 Å de diamètre. Chaque particule est enrobée par une couche monomoléculaire d'eau qu'on peut chasser par chauffage.

6 - Détermination chimiques des produits amorphes

Il apparaît utile de redonner ici quelques précisions sur les méthodes d'extraction des constituants minéraux amorphes et cristallisés au sujet desquelles il règne dans la littérature, à n'en pas douter, une certaine confusion.

Un rappel de la définition des produits sesquioxydes libres des sols ne paraît pas superflu : ce sont

a) des oxydes et hydroxydes cristallisés dont la liste est limitée :

<u>hématite</u> , <u>maghémite</u> .	M_2O_3
<u>goethite</u> , <u>lépidocrocite</u> , <u>diaspore</u> , <u>boehmite</u> .	$MOOH$
<u>bayérite</u> , <u>gibbsite</u> , <u>nordstrandite</u> .	$M(OH)_3$

b) des oxydes ou hydroxydes amorphes énumérés au paragraphe 1.

A ces produits, on peut rapprocher les complexes organiques du fer et de l'alumine, et les silicates amorphes mais qui appartiennent à des catégories chimiques différentes. Il existe de nombreuses méthodes pour distinguer les différentes catégories de substances ; on peut les diviser arbitrairement en deux groupes : les méthodes non cinétiques et les méthodes cinétiques.

6.1. Méthodes non cinétiques . Elles concernent des réactifs assez énergiques (acides réducteurs, complexants etc ...) susceptibles en principe, en une à trois fois, de dissoudre les formes cherchées. Les réactifs sont le plus souvent à base de dithionite de sodium, DEB (1950). Ils sont destinés à dissoudre toutes les formes libres du fer, cristallisées et amorphes, mais l'expérience montre que de l'aluminium et de la silice, provenant des produits amorphes, et aussi des silicates phylliteux passent en solution.

Pour dissoudre les produits ferrugineux amorphes, on fait appel depuis longtemps à un oxalate : TALM (1922) et le plus récemment Mc KEAGUE et DAY (1966). La soude diluée a été préconisée par HASHIMOTO et JACKSON (1960), ALEXIADIS et JACKSON (1966) pour dissoudre les produits siliceux et alumineux.

Une troisième catégorie de réactifs a été obtenue en mélangeant un réactif énergétique comme le dithionite de sodium avec un autre plus modéré complexant (citrate, tartrate, oxalate) ou susceptible de dissoudre des complexes (pyrophosphate par exemple). On a vu ainsi utiliser la série de réactifs suivante :

Dithionite + citrate + bicarbonate	LEBERRA et JACKSON , 1960.
Dithionite + oxalate	DUCHAUFOR et SOUCHIER, 1966.
Dithionite + pyrophosphate	FRANZLEBER et al , 1965.
Pyrophosphate	BASCOMB, 1968.

Les réactifs des deuxième et troisième catégories ont été préconisés pour l'étude des podzols pour lesquels ils se sont révélés particulièrement efficaces, car ces sols ne contiennent guère que des produits amorphes (fer et alumine, sans silice).

L'emploi des réactifs mixtes à d'autres sols ne permet pas d'obtenir une dissolution sélective d'une seule catégorie de produits.

BASU (1969), CHIRITA, VASU et RAPAPORT (1970) utilisent les techniques de de CONNINK et al et FRANZLIER et al pour extraire les produits amorphes de sols roumains. Les résultats sont certainement par excès pour tous les sols autres que les podzols. De même, GALINDO et al (1971) annoncent qu'ils dissolvent les produits ferrugineux amorphes avec le réactif MEHRA et JACKSON ; les résultats sont certainement par excès. De même, la silice et l'alumine amorphes doivent être dissoutes par la soude 0,5 N. Ce réactif attaque très bien les allophanes et l'hallowysite. WADA et TOKASHIKI (1972) constatent, avec les réactifs de MEHRA et JACKSON et la soude 0,5 N , une dissolution très importante des constituants d'andosols et en particulier l'hallowysite.

Seuls, les réactifs modérés, comme les oxalates, la soude diluée, peuvent être utilisés comme solvants des produits amorphes. Les réactifs plus énergiques ajoutés aux précédents ne peuvent convenir à l'exception d des podzols.

6.2. Les méthodes cinétiques. Ce type de méthode a été préconisé en Belgique par GASTUCHE, RONDELET (1959), en Grande-Bretagne par SKEN et SUMNER (1965). Il permet de déterminer les teneurs en substances amorphes, à l'aide d'une construction géométrique simple. Quand la forme que l'on recherche est épuisée, il n'y a pas lieu de poursuivre. Le choix du réactif est très large, mais la méthode n'a de sens que si l'on contrôle les différentes étapes de l'extraction. On s'appuie sur le fait que dans un mélange de produits amorphes et cristallisés, les uns se dissolvent beaucoup plus vite que les autres.

La logique voudrait que le deuxième type de méthode ait dans un avenir proche une faveur grandissante en dépit des sujétions analytiques qui ralentissent l'obtention des résultats. Ce type de méthode est capable de tenir compte des grandes différences qui existent d'un échantillon à l'autre.

7 - Place des produits amorphes dans l'altération

Les produits amorphes apparaissent en deux points très différents des chaînes d'altération :

a) La première position est celle d'intermédiaire entre les minéraux primaires et les minéraux argileux et les hydroxydes cristallisés. Les minéraux des roches plutoniques s'altèrent pour donner des produits amorphes isotropes au microscope polarisant. C'est ce qu'a vu DELVIGNE (1965) dans les sols ferrallitiques de Côte d'Ivoire, mais il ne précise pas s'il s'agit de produits siliceux ou non. En 1970, DELVIGNE et H. MARTIN déterminent un produit aluminosiliceux amorphe intermédiaire entre plagioclase et kaolinite.

Très récemment, CLAISSE (1972) a montré que les quartz en voie d'altération dans les profils de sols ferrallitiques renferment dans de fins canalicules de la silice amorphe qui n'existe pas dans le sol lui-même. Cette silice peut-être soit éliminée totalement soit utilisée à la synthèse de minéraux argileux.

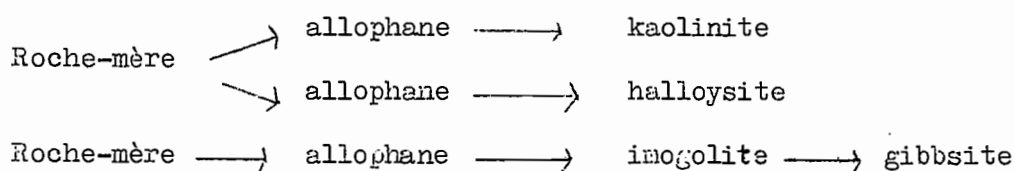
FIELDIS et FURLERT (1968) indiquent qu'en Nouvelle Zélande, l'altération de feldspaths, de verre, donne des "feldspaths hydratés" ou des "verres hydratés" qui, par leur diagramme de diffraction X, leur courbe de AFD, leur capacité d'échange, ont un comportement analogue à celui des allophanes.

Les allophanes peuvent provenir d'une transformation d'un produit vitreux sans organisation géométrique définie mais, tout aussi bien d'une synthèse, puisque l'on sait que le verre initial n'est pas indispensable. Mais un des intérêts de l'étude des allophanes est précisément de tenter de saisir le passage entre un matériau primaire vitreux et cristallisé et les minéraux cristallisés du sol.

L'évolution de l'allophane s'effectue généralement vers l'halloysite. Elle nécessite généralement une resilicification. Elle a été reconnue par de nombreux auteurs japonais à la suite de AOMINE et WADA (1962). Récemment, cette vue a été confirmée par HANBLIN et GREENLAND (1972), PIETAPIECE et PAWLUK (1972) et CALHOUN et al (1972), qui ont vu de petits tubes en formation à partir de l'allophane. Cependant, SIEFFERMAN et MILLOT (1969) constatent que ce n'est pas toujours le cas dans les stations les plus humides du mont Cameroun (10 à 12 m de pluviométrie), où l'allophane est remplacée par de la kaolinite bien cristallisée, alors que dans les stations moins pluvieuses (3 à 4m), c'est l'halloysite qui est formée. A moins de

1,5 m de pluviométrie , il n'y a pas formation d'allophane mais le passage direct de la roche-mère à la métahalloysite.

Un point intéressant concerne l'origine de l'imogolite qui est un produit moins siliceux que l'allophane. YOSHINAGA et YAMAGUCHI (1970) considèrent que lorsque de la silice est présente (bas d'une pente ou d'un profil), l'allophane tend à former de l'halloysite. Par contre, lorsque le produit amorphe continue à se désilicifier, l'allophane est remplacée par de de l'imogolite qui évolue alors vers la gibbsite. On aurait donc les séquences suivantes :



qui seraient fonction de la qualité du drainage.

VERNET (1962) voit dans l'allophane un produit de silicification de la gibbsite. Le produit amorphe évoluerait alors vers l'halloysite. L'influence de la silice serait, dans ce cas, prépondérante.

Au contraire, PEI YUAN CHEN (1969) voit apparaître les produits allophaniques comme une altération des minéraux argileux et comme précurseur de la gibbsite.

Mais, il faut signaler que WADA et MATSUBARA (1968) ne voient pas de relation entre allophane, imogolite et gibbsite. Pas plus qu'ESWARAN (1972), qui en se basant sur des observations au microscope à balayage conclut qu'à son avis, il n'y a pas de preuve de filiation entre minéraux primaires, allophanes, imogolite et halloysite. Ce dernier minéral proviendrait directement de l'altération des feldspaths.

Une autre voie que la transformation de l'allophane en halloysite a été évoquée par EGAWA et OSHIKAMO (1962) puis MATSUI (1969). A de nombreuses reprises, ces auteurs ont pu montrer l'existence dans les produits d'altération des cendres, des minéraux à 14 Å . Un examen détaillé a montré qu'il s'agissait de vermiculite - Al. L'allophane fourni ait de l'aluminium qui s'intercalerait entre les feuillets de minéraux argileux.

b) La deuxième position que peuvent occuper les produits amorphes est la fin de la chaîne d'altération.

Les minéraux argileux sont dégradés par division et désorganisation et remplacés par des produits amorphes à capacité d'échange élevée. Cette

modification des kaolinites observée par HERBILLON et al (1966), dans les latosols du Viêt-Nam est considérée comme une caractéristique de sénilité. De son côté, PEI YUAN CHEN (1969) voit également dans les latosols de Taïwan, les produits amorphes apparaître comme une altération des minéraux argileux. La perte de la silice peut "in fine" s'accompagner de la formation de la gibbsite.

Il est possible que, dans beaucoup de sols ferrallitiques des régions les plus humides du globe, l'altération des minéraux argileux soit complète et que les produits amorphes soient eux-mêmes éliminés.

Dans d'autres sols, comme les solonetz solodisés, une altération des montmorillonites s'accompagne de l'apparition de produits amorphes (oxydes) (PAQUET, BOCQUIER, MILLOT, 1966).

8 - Les produits amorphes dans quelques sols du globe

Il ne saurait être question de passer en revue ici tous les sols où l'on a identifié des produits minéraux amorphes. On retiendra deux ensembles : les sols non andiques et les andosols.

8.1. Les sols non andiques

Les podzols sont parmi les sols des pays tempérés ceux qui sont le plus souvent cités en ce qui concerne leurs teneurs en hydroxydes amorphes. Qu'est-ce qui s'altère ? Tous les minéraux primaires alumino-silicatés et certains minéraux secondaires comme les chlorites (COEN et ARNOID, 1972 ; ROSS, 1967 ; BRYDON et ROSS, 1966), s'altèrent sous l'influence de produits organiques acides complexants et réducteurs. Cette attaque est suivie d'un déplacement et d'une précipitation d'hydroxydes dans l'horizon B du fer et de l'aluminium. Une partie de l'aluminium peut s'intercaler dans la vermiculite pour donner une vermiculite-Al qui, elle-même, se détruira en alumine, DE CONINCK et al (1968). Les travaux récents ont apporté des arguments en faveur de la stabilité de la montmorillonite dans les podzols, mais peut-être peut-on aller jusqu'à la kaolinite.

FIELDER et FURKERT (1968) attribuent la présence de produits amorphes dans les horizons B des podzols à une précipitation rapide. La présence de produits amorphes est très facile à mettre en évidence dans les podzols. Tous les réactifs énumérés précédemment les dissolvent rapidement sans grande difficulté.

Les sols fersiallitiques ont fait l'objet d'une étude approfondie au Liban par LAMOUROUX (1972). Les sols fersiallitiques rouges dérivés de calcaire, contiennent des teneurs en produits ferrugineux amorphes non négligeables et la proportion de fer amorphe par rapport au fer total du sol est élevée. LAMOUROUX propose la teneur d'au moins 20% (par rapport aux oxydes de fer totaux) comme une caractéristique essentielle des sols fersiallitiques (par opposition à d'autres sols calcimagnésiques, à mull etc).

Les sols ferrallitiques contiennent des teneurs variables et généralement assez faibles de produits alumineux et ferrugineux amorphes. Les sols rouges en contiennent toujours plusieurs pour cent (2-5) ; les sols jaunes très peu ou pas du tout. Le sol lui-même n'en renferme pas. Mais récemment, CLAISSE (1972) vient de montrer que les quartz en voie d'altération en contenaient des teneurs appréciables (jusqu'à 5%).

8.2. Les Andosols

Les andosols sont étudiés par divers chercheurs de l'O.R.S.T.O.M. parmi lesquels il faut citer COLMET-DAAGE, GAUTHEYROU, QUANTIN, SIEFFERMAN, TERCINIER et ZEBROWSKI. Les connaissances qu'ils ont accumulées sur les andosols concernent tout spécialement les pays où l'O.R.S.T.O.M. Outre-Mer et en France. Les diagrammes de diffraction X ont été fournis par les S.S.C. et le laboratoire de Géologie du Professeur MILLOT à Strasbourg. Les spectres d'absorption I.R. ont été effectués à Québec grâce à M. de Kimpe, les clichés de microscopie électronique grâce à l'obligeance de M. MILLOT et de M. TRICHET à Orléans. Les travaux des chercheurs de l'O.R.S.T.O.M. se comparent maintenant à ceux d'autres pays, même si l'effectif est loin d'être aussi important.

En France, la connaissance des andosols dans les Vosges, dans divers points du Massif Central, a beaucoup progressé grâce en particulier à des travaux de ROINEREAU, HETIER et BOIFFIIS.

Dans le reste du monde, les andisols sont largement répandus et étudiés. Le Japon, la Nouvelle-Zélande, sont toujours au premier plan de l'étude des andosols. Il est bon de signaler l'intérêt qu'ils suscitent et qui provoque la réunion périodique de spécialistes. Un certain nombre de pays ont fourni des contributions particulièrement intéressantes sur ces sols, je voudrais en citer quelques unes :

En Amérique, le Mexique avec les travaux de N. AGUILERA, et surtout le Chili avec ceux de BESOAIN, GALINDO et al, LANGOHR, MIKHAILOV etc ...

en Australie avec HAMBLIN et GREENLAND, BRADLEY et VILPANY et plus près de nous l'Espagne avec les Iles Canaries et les premiers travaux de RODRIGUES-PASCUAL, MONTURIOL etc ...

9 - Conclusions

Assez nouveaux venus dans le monde scientifique, les produits minéraux amorphes sont maintenant largement étudiés par les pédologues. Ils sont connus dans les andosols et dans bien d'autres catégories de sols.

Ils nécessitent l'emploi de techniques chimiques particulières et non l'application de recettes, l'utilisation de matériel scientifique qui doit être présent maintenant dans tout laboratoire de pédologie.

Il est à souhaiter que l'ensemble des sols soient mieux connus à l'avenir en ce qui concerne les produits amorphes. La connaissance de leurs propriétés en sera certainement améliorée.

Les produits amorphes nous aideront certainement à mieux connaître l'apparition ou la disparition des produits secondaires (minéraux argileux et hydroxydes) cristallisés des sols. Dans ce domaine, allophane et imogolite, par leur abondance dans les andosols sont certainement de nature à apporter des éléments particulièrement intéressants et utiles.

10 - Bibliographie

- ALEXIADIS (C.A.), JACKSON (H.L.) - 1966 - Quantitative clay mineralogical analyses of soils and sediments. *Clays and clay miner.* 14, pp. 35-52.
- AOMINE (S.), WADA (K.) - 1962 - Differential weathering of volcanic ash and pumice resulting in formation of hydrated halloysite. *Amer minér.* 47, pp. 1024-1048.
- BASCOMB (C.L.) - 1968 - Distribution of pyrophosphate extractable iron and organic carbon in soils of various groups. *J. Soil Sci.* 19, 2, pp. 251-268.
- BASU (A.) - 1969 - Contribution à la méthodologie de recherche des substances amorphes des sols. *Stiinta Solului.* 7, pp. 40-49, (Roumain, résumé en français).
- BESOAIN (E.) - 1969 - Imogolite in volcanic soils of Chile. *Geoderma* 2, 2, pp. 151-169.
- BRADLEY (J.), VILPANY (I.) - 1969 - Allophanic soils in New South Wales. *J. Austral. Inst. Agric. Sci.* 35, 4, pp. 268-270.
- BRYDON (J.E.), ROSS (G.J.) - 1966 - Stability of chlorite in dilute acid solution. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* 30, pp. 740-744.
- BRYDON (J.E.), DAY (J.H.) - 1970 - Use of the Fieldes and Perrott sodium fluoride test to distinguish the B horizon of podzols in the field. *Canada J. Soil. Sci.* 50, pp. 35-41.
- CALHOUN (F.G.), CARLISLE (V.W.), LUNAZ (C.) - 1972 - Properties and genesis of selected colombian andosols. *Proc. Soil. Sci. Soc. Amer.* 36, pp. 480-485.
- CALVET (E.), BOVINET (P.), NOEL (M.), THIBON (H.), MAILLIARD (A.), TERTIAN (R.) - 1953 - Contribution à l'étude des gels d'alumine. *Bull. Soc. Chim.* 156, pp. 98-108.
- CHIRITA (C.), VASU (A.), RAPAPORT (C.) - 1970 - Studies on the amorphous material of some romanian soils with spodic, cambic and argilic horizons and its use for genetic purposes. *Institutul geol. Studii tehnica si economica seria C, Pedol. in* 18, pp. 193-232.
- CLAISSE (G.) - 1972 - Etude de l'alteration du quartz en milieu tropical humide. *C.R. Acad. Sci. Paris.* 274, D, pp. 2956-2959.
- CLOOS (P.), LEONARD (A.J.), MOREAU (J.P.), HERBILLON (A.), FRIPIAT (J.J.) - 1969 - Structural organization in amorphous silico-aluminas. *Clays and clay miner.* 17, pp. 279-287.
- COEN (G.), ARNOLD (R.W.) - 1972 - Clay mineral genesis of some New York spodosols. *Soil. Sci. Soc. Amer. Proc.* 36, 2, pp. 342-350.
- COMLET-DAAGE (F.), LAGACHE (P.) - 1965 - Caractéristiques de quelques groupes de sols dérivés de roches volcaniques aux Antilles françaises. *Cah. ORSTOM, sér. Pédol., III,* 2, pp. 91-122.

- COIMET-DAAGE (F.) et al. - Caractéristiques de quelques sols d'Equateur dérivés de cendres volcaniques.
 1ère partie 1967 - Cah. ORSTOM, sér., Pédol., V, I, pp. 3-38
 2ème " 1967 - " " " " V, 4, pp. 353-392.
 3ème " 1969 - " " " " VII, 4, pp. 493-558.
- COIMET-DAAGE (F.) et al. - 1970 - Caractéristiques de quelques sols dérivés de cendres volcaniques de la Côte Pacifique du Nicaragua. Cah. ORSTOM, sér. Pédol., VIII, 2, pp. 113-172.
- CONINCK (F. de), HERBILLON (A.J.), TAVERNIER (R.), FRIPIAT (J.J.) - 1968 - Weathering of clay minerals and formation of amorphous material during degradation of a Bt horizon and podzolisation in Belgium. C.R. 9è Congr. Intern. Sc. Sol (Adélaïde), vol. IV, pp. 353-365.
- DEB (B.C.) - 1950 - Estimation of free iron oxides in soils and their removal. J. Soil. Sci. 1, pp. 212-220.
- DELVIGNE (J.) - 1965 - Pédogenèse en zone tropicale. La formation des minéraux secondaires en milieu ferrallitique. Mém. ORSTOM, Dunod, Paris, n° 13, 177 p.
- DELVIGNE (J.), MARTIN (H.) - 1970 - Analyse à la microsonde électronique de l'altération d'un plagioclase en kaolinite par l'intermédiaire d'une phase amorphe. Cah. ORSTOM, ser. Géol. II, 2, pp. 269-280.
- DUCHAUFOUR (Ph.), SOUCHIER (B.) - 1966 - Note sur une méthode d'extraction combinée de l'aluminium et du fer libre dans les sols. Science du Sol I, pp. 17-29.
- EGAWA (T.), OSHIKAWA (Y.) - 1963 - Vermiculite-type clay minerals in some "Kuroboku" soils distributed in Mia prefecture of West Japan. Soil. Sci. plant. Nutr. 9, 3, pp. 27-32.
- EGAWA (T.) - 1964 - A study of coordination number of aluminium in allophane. Clay Sci. (Tokyo) 2, pp. 1-7.
- ESWARAN (H.) - 1972 - Morphology of allophane, imogolite and halloysite Clay min. 9, pp. 281-285.
- FIEBDES (M.), FERROTT (K.W.) - 1966 - The nature of allophane in soils. 3. Rapid field and laboratory test for allophane. N. Zeal. J. Sci. 9, pp. 632-629.
- FLEISCHER (M.) - 1963 - New mineral names Amer. Mineral. 48, 434 p.
- FRANZMEIER (D.P.), HAJEK (B.F.), SIMONSON (C.H.) - 1965 - Use of amorphous material to identify spodic horizons. Soil. Sci. Soc. Amer. Proc. 29, pp. 737-743.
- FURKERT (R.J.), FIEBDES (M.) - 1968 - Allophane in New Zealand soils. C.R. 9è Congr. int. Sci. Sol (Adélaïde), III, pp. 133-141.
- GALLINDO (G.G.), OLGUIN (C.), SCHALSCHA (E.B.) - 1971 - Phosphate sorption capacity of clay fractions of soils derived from volcanic ash. Geoderma 7, pp. 225-232.

- GASTUCIE (M.C.), HERBILLON (A.) - 1962 - Etude des gels d'alumine : cristallisation en milieu désionisé. Bull. Soc. Chim. Fr. pp. 1404-1412.
- GREENLAND (D.J.), WADA (K.), HAMBLIN (A.P.) - 1969 - Imogolite in Papua. Austral. J. Sci. 32, pp. 56-58.
- HAMBLIN (A.P.), GREENLAND (D.J.) - 1972 - Mineralogy of soils from holocene volcanic area of Southern Australia. Austr. J. Soil. Res. 10, pp. 61-79.
- HASHIMOTO (I.), JACKSON (M.L.) - 1969 - Rapid dissolution of allophane and kaolinite halloysite after dehydration. Nat. Conf. Clays Clay Miner., 7, 1968. Washington, pp. 102-113.
- HERBILLON (A.), PICROT (A.); VIELVOYE (L.) - 1966 - Aperçu sur la minéralogie des fractions fines de quelques grands groupes de sols du Viet-Nam. Pédologie 1, pp. 5-16.
- HETIER (J.M.) - 1970 - Etude de l'application du test FNa à l'estimation des constituants amorphes dans les sols tempérés. Sci. du Sol. pp. 91-97.
- HETIER (J.M.) - 1971 - Caractérisation et repartition de quelques sols sur roches volcaniques du Massif Central (Région de Menet, Cantal). Sci. du Sol, 2, pp. 51-82.
- HOANG-VAN (C.), TEICHNER (S.J.) - 1969 - Elaboration et propriétés d'alumines amorphes obtenues en grande quantité. Préparation et évolution des propriétés structurales et texturales d'alumines amorphes. Bull. Soc. Chim. Fr. 5, pp. 1498-1503.
- IIMURA (K.) - 1969 - The chemical bonding of atoms in allophane. The "Structural formula" of allophane. C.R. Intern. clay conf. Tokyo, pp. 161-172.
- JARITZ (G.) - 1967 - Ein Vorkommen von Imogolite in Bimgeböden. Z. Pfl. Ern. Ernähr. Düng. Bodenk. 117, pp. 65-77.
- KANNO (I.), ONIKURA (Y.), HIGASHI (T.) - 1968 - Weathering and clay mineralogical characteristics of volcanic ashes and pumices in Japan. C.R. 9è Congr. int. Sci. Sol (Adélaïde), III, pp. 111-122.
- KITAGAWA (Y.) - 1971 - The "Unit particle" of allophane. Amer. Miner. 56, 3-4, pp. 465-475.
- LAI (S.H.), SWINDALE (L.D.) - 1969 - Chemical properties of allophane from Hawaiian and Japanese soils. Proc. Soil. Sci. Soc. Amer. 33, pp. 304-308.
- LA-COUROUX (M.) - 1972 - Etude de sols formés sur roches carbonatées. Pédogenèse fersiallitique du Liban. Mém. ORSTOM, 56, 266 p.
- LANGOHR (R.) - 1971 - The volcanic ash soils of central valley of central Chile. I. Deposition and origin of the parent materials of the Trumao soils within the Itata River Basin. Pedologie XXX, 3, pp. 259-293.

- Mc KEAGUE (J.A.), DAY (J.M.) - 1966 - Dithionite and oxalate extractable Fe and Al as aids indifferentiating various classes of soils. *Canad. J. Soil. Sci.* 46, 1, pp. 13-22.
- MATSUI (T.) - 1969 - Clay mineralogy of the volcanic ash soil profile on the southern part of the Zao volcanoes. *Misc. Rep. Res. Inst. Nat. Res.* 71 p.
- MEHRA (O.P.), JACKSON (A.L.) - 1960 - Iron oxide removal from soils and clays by a dithionite - citrate system buffered with sodium bicarbonate. *Nat. Conf. Clays Clay Miner.*, 7, 1958, Pergamon Press., pp. 317-327.
- PA HO HSU - 1967 - Effect of salts on the formation of bayerite versus pseudo-boehmite. *Soil. Sci.*, 103, 2, pp. 101-110.
- PAQUET (H.), BOCQUIER (G.), MILLOT (G.) - 1966 - Néof ormation et dégradation des minéraux argileux dans certains solonetz solbdisés et vertisols du Tchad. *Bull. Serv. Carte Géol. Als. Lorr.* 19, pp. 295-322.
- PAWLUK (S.) - 1971 - Measurement of crystalline and amorphous iron removal in soils. *Canad. J. Soil. Sci.* 11 9-123.
- PEI YUAN CHEN - 1969 - Occurrence and genesis of kaolin minerals from Taiwan. Part. I. kaolinite, halloysite and allophane. *Proc. Geol. Soc. China (Taiwan)* 12, pp. 30-48.
- PETTAPIECE (W.W.), PAWLUK (S.) - 1972 - Clay mineralogy of soils developed partially from volcanic ash. *Proc. Soil. Sci. Soc. Amer.*, 36, pp. 515-519.
- QUANTIN (P.), TROCINIER (G.) - 1968 - Influence de l'altération de cendres et ponces volcaniques d'âge récent sur la nature, les propriétés et la fertilité des sols aux Nouvelles-Hébrides. *Cah. ORSTOM. sér. Pédol.*, IV, 2, pp. 203-224.
- QUANTIN (P.) - 1972 - Note sur la nature et la fertilité des sols sur cendres volcaniques provenant d'éruption récentes dans l'archipel des Nouvelles-Hébrides. *Cah. ORSTOM, sér. Pédol.* X, 2, : 29- 39 et 41-50 = X,3, (sous-pressé).
- RLEUWIJK (L.P. VAN), VILLIERS (J.L. DE) - 1970 - A model system for allophane. *Agrochimophysica.* 2, pp. 77-82.
- RODRIGUEZ-PASCUAL (C.), FERNANDEZ-CALDAS (E.), BORGES-PEREZ (A.) - 1971 - Mineralogia de arcillas y limos en algunos suelos volcanicos de Tenerife (Islas Canarias). *Anales de Edaf. y Agro.* pp. 1031-1053.
- RONDELET (J.A.) - 1959 - Caractérisation des différentes formes de l'aluminium et du fer dans les sols tropicaux. *C.R. 3è Conf. inter-afr. Sols I* pp. 177-188.
- ROSS (G.J.) - 1967 - Kinetics of acid dissolution of an orthochlorite mineral. *Canad. J. Chem.* 45, pp. 3031-3034.
- RUSSEL (J.D.), Mc HARDY (W.J.), FRASER (A.R.) - 1959 - Imogolite a unique alumino-silicate. *Clays minerals.* 8, pp. 87-99.

- SIEFFERMANN (G.), MILLOT (G.) - 1969 - Equatorial and tropical weathering of recent basalts from Cameroons ; allophane, halloysite, méta-halloysite, kaolinite and gibbsite. Proc. Intern. Clay conf. Tokyo. 1, pp. 417-430.
- SKIBEN (J.B.), SUMNER (H.E.) - 1965 - New method for the determination of exchangeable aluminium in acid . Soils. Nature, London, 208, p. 712.
- TAMM (O.) - 1922 - Eine methode zur Bestimmung der anorganischen Komponenten der gelkomplexes in Boden. Medd. Stat. Skogsforsokan. Falt. 19, pp. 385-404.
- TRICHET (J.) - 1970 - Contribution à l'étude de l'altération expérimentale des verres volcaniques. Thèse Sci. Paris. Trav. Cah. Géol. ENS Paris, 152 p.
- UDAGAWA (S.), NAKADA (T.), NAKAHIRA (K.) - 1969 - Molecular structure of allophane as revealed by its thermal transformation . C.R. Intern. clay conf. (Tokyo), pp. 151-159.
- VERNET (J.) - 1962 - Hypothèse sur la genèse de certains minéraux du groupe de la kaolinite dans une poche de sable sidérolithique du Mont Vêrache (Savoie). Bull. Gr. Franç. argiles, 12, 3, pp. 47-57.
- VILLIERS (J.M. de) - 1970 - The problem of quantitative determination of allophane in soil, Soil Sci. 112, 1, pp. 2-7.
- WADA (K.) - 1967 - A structural scheme of soil allophane. Amer. Miner. 52, 5-6, pp. 690-708.
- WADA (K.), MATSUBARA (I.) - 1968 - Differential formation of allophane, "Imogolite" and gibbsite in the Kitakami pumice bed. C.R. 9è Congr. int Sci. Sol Adelaïde III, pp. 123-131.
- WADA (K.), YOSHINAGA (N.) - 1969 - The structure of "Imogolite". Amer. Miner. 54, pp. 50-71.
- WADA (K.), TOKASHIKI (Y.) - 1972 - Selective dissolution and difference infra red spectroscopy in quantitative mineralogical analysis of volcanic ash soil clays. Geoderma 7, pp. 199-213.
- WELLS (N.), FURKERT (R.J.) - 1971 - Bonding of water to allophane Soil Sci. 113, 2, pp. 110-115.
- WISLICENUS (H.) - 1908 - Uber die faserähnliche Tonerde (Fasertonerd) und ihre oberflächen Wirkungen (adsorption) Koll. Zeits. 2, 2, pp. 11-20.
- YOSHINAGA (N.), AOKINE (S.) - 1962 a - Allophane in some Andosols. Soil Sci. Pl. Nutr. 8, 2, pp. 6-13.
- YOSHINAGA (N.), AOKINE (S.) - 1962 b - Imogolite in some Andosols. Soil Sci. 8, 3, pp. 22-29.

- YOSHINAGA (N.), YOTSUMOTO (H.), IBE (K.) - 1968 - Au electron microscopic study of soil allophane with an ordered structure. Amer. Min. 53, pp. 319 - 323.
- YOSHINAGA (N.), YAMAGUCHI (I.) - 1970 - Adsorption of polyphosphate by allophane. Soil Sci. Pl. Nutr. 16, 3, pp. 121-127.
- YOSHINAGA (N.), YAMAGUCHI (M.) - 1970 - Occurrence of imogolite as gel film in the pumice and scoria beds of western and central Honshu and Hokkaido . Soil Sci. Pl. Nutr. 16, 5, pp. 215-223.
- ZEBROWSKI (A.) - 1971 - Propriétés des andosols de l'Itasy et de l'Ankaratra à Madagascar. Cah. ORSTOM, sér. Pédol., IX, 1, pp. 83-108.

COMITÉ TECHNIQUE DE PÉDOLOGIE

O. R. S. T. O. M.

bulletin de liaison

DU THÈME D

"ANDOSOLS"

Numéro 2 - Mars 1973

OFFICE DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE ET TECHNIQUE
OUTRE-MER

COMITE TECHNIQUE
DE PEDOLOGIE

BULLETIN DE LIAISON

DU THEME D
(ANDOSOLS)

"Ce document est destiné à une diffusion restreinte ; il est réservé aux Chercheurs de l'O.R.S.T.O.M. et à ceux du groupe de travail sur le Thème Andosols".

Numéro 2 - Mars 1973