PB6

PÉDOLOGIE. — Sur un double mécanisme d'acidification des sols sous l'influence de cendres volcaniques récentes. Le cas de la Soufrière de Guadeloupe après les éruptions de 1976-1977. Note de Yves-Marie Cabidoche, Christian Feller, Philippe Larqué et Odette Sobesky, présentée par Georges Millot.

L'acidification rapide et durable d'andosols recouverts par les cendres de la Soufrière de Guadeloupe (1976-1977) est due à la conjonction originale de deux mécanismes inhérents à la composition des dépôts : acidité aluminique immédiate provenant de smectites à aluminium interfoliaire, acidification progressive due à l'oxydation de pyrites.

PEDOLOGY. — About a double process of soil acidification under the influence of recent volcanic ashes. Example of the Soufrière of Guadeloupe, after the 1976-1977 eruptions.

A fast and durable acidification was observed in Andisols, after the ash-deposits of the 1976-1977 Soufrière eruptions. This phenomenon is due to an original connection of a double process, concerning with the initial ash composition: an immediate aluminic acidity coming from the inter-layer Al smectites, a gradual protonic acidification due to oxydation of pyrites.

I. Introduction. — Après les éruptions phréatiques de la Soufrière de Guadeloupe en 1976-1977, une baisse durable de la fertilité a affecté les zones agricoles les plus touchées par les dépôts cendreux [1] contenant gypse et pyrites [2].

Dès l'incorporation des cendres aux horizons superficiels des andosols, sont apparues une toxicité aluminique létale pour les plantes maraîchères, une très forte acidité et une teneur élevée en aluminium échangeable dans les horizons travaillés.

Sur le cône sommital, recouvert de dépôts cendreux continus, d'épaisseur décimètrique, les solutions des sols montraient une acidité extrême (pH < 3,5), ainsi qu'une forte teneur en sulfates [3].

L'acidification observée pourrait s'expliquer aussi bien par l'oxydation des pyrites — phénomène couramment signalé dans d'autres milieux ([4], [5]) —, que par les teneurs élevées en aluminium échangeable.

Cette Note vise à préciser la part, dans l'acidification, de chacun de ces mécanismes, dont la conjonction est originale, et en particulier à cerner l'origine de l'aluminium échangeable. La vitesse d'apparition des phénomènes nous incite à leş rechercher dans les premiers stades d'évolution des cendres.

- II. MATÉRIEL ET MÉTHODES. 1. Prélèvements. Les cendres initiales, dont les résultats d'analyses sont présentés ici, ont été prélevées en 1976 par MM. Feuillard (I.P.G.) et Westercamp (B.R.G.M.). Les autres échantillons ont été prélevés en 1981 et 1983 au sommet de la Soufrière.
- 2. Déterminations. Les minéraux cristallisés non phylliteux sont identifiés qualitativement par diffractométrie aux rayons X sur poudre; pour les phyllites, la détermination par diffractométrie aux rayons X sur pâte orientée, après les traitements décrits dans [6], est complétée par une observation d'organisation au microscope électronique à balayage (M.E.B.) après cryo-dessiccation réalisée par M. Robert (I.N.R.A.).

Les bryophytes ont été déterminés par M. Baudoin (M.N.H.N.).

- 3. Analyses. L'acidité d'échange est dosée selon [7], le soufre total (S) par fluorescence X, les sulfates totaux (S-SO<sub>4</sub>) par gravimétrie après extraction à l'eau chaude acidulée; carbone (C) et azote (N) sont dosés par voie sèche à l'analyseur CHN Carlo Erba Mod. 1106. Les autres analyses (granulométrie, pH, éléments totaux et échangeables) sont effectuées selon les protocoles standard d'analyses de sols du laboratoire I.N.R.A. d'Arras.
- III. Aspects Morphologiques. En 1981, de même qu'en 1979, les cendres du sommet de la Soufrière sont en grande partie dans leur état initial gris-bleu et se présentent comme un réseau polygonal de maille décimétrique. Du centre vers la bordure des

0249-6305/87/03040935 \$2.00 @ Académie des Sciences

O.R.S.T.O.M. Fonds Documentaire

N°: 23669 ex.1 Cote: B 22 M

Date: 870519

TABLEAU I

Caractéristiques chimiques des cendres.

Chemical characteristics of ashes.

	Échantillons (a)							
•	Cend	res 1976	Gris-bleu	jaunes + cloisons	j. sommet ss. mousse			
Déterminations	n	° 0	n° 1	n° 3	n° 4			
Analyses totales (g/100 g) SiO <sub>2</sub> . Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . Fe tot. Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . CaO. Na <sub>2</sub> O. MgO. K <sub>2</sub> O.  Autres éléments (g/1 000 g de matériau à 105°C) C. N. S. S-SO <sub>4</sub> .	17,01 8,05 5,31 1,55 2,27 0,62	s (b) (0,90) (1,06) (1,12) (1,70) (0,47) (0,60) (0,10) 03 (c) (c) (c) (c)	57,11 16,89 7,29 4,73 1,70 1,69 0,66 0,39 tr 28,7 9,07	55,29 14,94 12,44 2,56 1,35 1,46 0,58 0,39 tr 10,4 1,70	59,77 18,51 7,09 3,90 1,82 1,76 0,75 19,90 0,68 4,3 1,38			
Eléments échangeables (meq./100 g mat. à 105°C) $Ca^{++}$ . $Mg^{++}$ . $K^{+}$ . $Na^{+}$ . $Al^{3+}$ . Teneur en argiles (0-2 μm) (g/100 g mat. à 105°C) $pH_{H_{2}O}$ . $pH_{KClN}$ .	- - - - -		27,1 1,64 0,03 0,06 38,4 7,3 3,7 3,5		1,13 0,36 0,19 0,23 10,0 14,3 4,1 3,5			

<sup>(°)</sup> N° 0=prélèvements de 1976; n° 1, 3, 4=prélèvements de 1983; (b) moyenne  $(\bar{x})$  et écart-type (s) de 13 échantillons, d'après [3]; (c) moyenne de 4 échantillons, prélèvements D. Westercamp.

polygones élémentaires (fig. 1), on observe la zonation suivante :

- cendre peu transformée gris-bleu (zone n° 1), à pores tubulaires de diamètre 2-5 mm, enduits d'oxy-hydroxydes de fer (chenaux du dégazage initial);
  - auréole de réoxydation jaune (zone n° 2);
- doubles cloisons ferruginisées (1 mm d'épaisseur) encadrant des fissures de retrait (zone n° 3).

En 1983, au sommet, il reste encore des zones sans végétation, mais une bonne partie du réseau polygonal est colonisée par des mousses (zone n° 4), parmi lesquelles dominent Jungermannia succulenta Rich. et Microdus guadalupensis (Mitt.) Broch. Le système rhizoidal des bryophytes, très développé dans les premiers centimètres, favorise l'oxydation des cendres gris-bleu en un horizon (A) jaune, peu épais.

IV. Caractères minéralogiques. — Sur la figure 1 sont présentées les déterminations RX des dépôts du sommet de la Soufrière. Les cendres bleues (n° 1) sont constituées, pour les fractions non argileuses, d'albite, hypersthène, tridymite, pyrite et gypse; cette composition est conforme à celle des cendres fraîches [2], produits de ramonage des conduits hydrothermaux. La fraction argileuse montre, outre de la métahalloysite, une smectite à aluminium hydroxylé interfoliaire, qui entraîne un faible gonflement à l'éthylène-glycol (passage de 14 à 15 Å) et une mauvaise fermeture des feuillets au chauffage (12 Å à 300°C). La figure 2 montre le réseau en nid d'abeilles caractéristique des smectites, mais constitué de cristallites d'aspect plus rigide lié à la présence de l'aluminium hydroxylé interfoliaire.

## TABLEAU II

Acidité d'échange des cendres du sommet de la Soufrière. Prélèvements de 1981. [Résultats de MM. Espiau (C.E.P.E.-C.N.R.S.) et Moinereau (E.N.S.A.M.), comm. pers.]

Exchange acidity of the Soufrière summit ashes, 1981 sampling. [Results from MMessrs. Espiau (C.E.P.E.-C.N.R.S.) and Moinereau (E.N.S.A.M.), pers. comm.]

Cendres	Zone	pH de l'extrait	H <sup>+</sup> échangeable (meq./100 g)	Al <sup>3+</sup> échangeable (meq./100 g)	Acidité d'échange (méq./100 g)
Gris-bleu		3,80 3,88	0,29 0,34	20,08 9,46	20,37 9,80

L'oxydation des cendres bleues conduit à l'apparition de jarosite dans les cendres jaunes (n° 2), puis de l'hématite dans les cloisons ferruginisées (n° 3), en même temps que gypse et pyrite disparaissent.

Pyrite et gypse sont fréquemment signalés dans la composition des cendres volcaniques, mais la jarosite l'est moins. Un inventaire de sa présence dans différents environnements naturels [8] la mentionne dans des sources hydrothermales. Sa formation par altération des andésites est plus récemment rapportée [9]. Enfin, il faut signaler la formation, maintenant bien connue, de la jarosite dans les sols de mangrove ([4], [5]), où elle représente un intermédiaire entre la pyrite et les oxy-hydroxydes ferriques au cours du processus oxydatif.

L'autre caractère minéralogique original de ces cendres est la présence, dans le dépôt initial, de smectites à aluminium hydroxylé interfoliaire. Des travaux récents [10] mentionnent la présence de smectites d'altération hydrothermale dans les cendres émises lors de la phase phréatique de l'éruption du Mount Saint-Hellen. Toutefois, contrairement à celles de la Soufrière, ces smectites ne sont pas aluminisées, et les solutions du sol récoltées les premières semaines après dépôts étaient neutres, bien que riches en sulfates.

## V. Caractères chimiques. — Les résultats sont portés dans le tableau I.

Les cendres gris-bleu prélevées en 1983 ont une composition minérale encore très proche de celle des cendres initiales de 1976. On notera que les teneurs en soufre total (S), sulfates totaux (S-SO<sub>4</sub>), Ca<sup>2+</sup> et Al<sup>3+</sup> échangeables, sont élevées.

Au cours de l'oxydation des cendres bleues (n° 1) en cendres jaunes et cloisons (n° 3) dans le réseau polygonal du sommet, le gypse disparaît. Si l'on considère que cette disparition est responsable de la perte de calcium total entre les échantillons 1 et 3, on peut estimer à 1,55 g/100 g la teneur initiale en « Ca-gypse », compensée par une teneur en S des sulfates du gypse de 1,26 g/100 g. Or la teneur en S-SO<sub>4</sub> total des cendres gris-bleu est de 0,91 g/100 g; compte tenu de la variabilité des échantillons, cette valeur est compatible avec l'hypothèse d'attribution de la totalité des sulfates initiaux au gypse, qui seraient donc intégralement compensés par le calcium. A l'appui de cette hypothèse, on a vérifié à la loupe binoculaire que les pyrites ne sont pas encore oxydées (absence de halo rouille à leur périphérie). Les sulfates ne sont donc pas responsables de la forte acidité initiale, qui serait due aux ions Al<sup>3+</sup> échangeables particulièrement abondants, associés aux calles interfoliaires des smectites; en effet, l'essentiel de l'acidité d'échange est aluminique, comme en témoignent les dosages effectués en 1981 (tableau II), et potentiellement contenue dans les smectites à aluminium interfoliaire, dès le dépôt.

Les cendres oxydées, après la disparition du gypse qui se trouve confirmée par les faibles teneurs en calcium échangeable, conservent une teneur importante en sulfates totaux; ces derniers ne peuvent être alors imputés qu'à l'oxydation des pyrites FeS<sub>2</sub> ou à l'hydrolyse in situ de la jarosite KFe<sub>3</sub> (SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(OH<sub>6</sub>) intermédiaire. Les dosages effectués

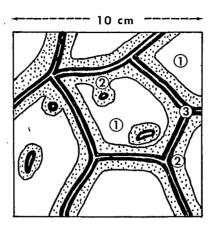
antérieurement montrent que les bases sont loin d'équilibrer les sulfates dans la solution du sol [3]; une acidité mixte, protonique et aluminique, pourrait alors se développer (tableau II).

- VI. CONCLUSIONS. 1. Dès la mise en place des dépôts cendreux des éruptions phréatiques de la Soufrière, il y a libération d'Al<sup>3+</sup> échangeable à partir des smectites à aluminium hydroxylé interfoliaire, dont l'origine ne peut qu'être hydrothermale. Ceci explique que les symptômes de toxicité aluminique apparaissent très tôt sur les cultures maraîchères.
- 2. Au cours de l'oxydation de la pyrite, accélérée par la colonisation des dépôts par les mousses, la libération de sulfates en excès par rapport aux bases présentes permet le développement d'une acidité protonique, qui amplifie et relaie l'acidité aluminique initiale. Cette phase d'oxydation des pyrites se traduit par la séquence minéralogique pyritejarosite-hématite, conforme à celle que l'on peut observer dans les milieux habituellement riches en pyrites comme les mangroves.
- 3. L'acidification, rapide et durable, des sols recouverts par les cendres récentes peut donc s'expliquer par un double processus fortement dépendant de la composition initiale du dépôt. La littérature consacrée aux sols contenant des pyrites n'évoque apparemment pas l'hypothèse d'une acidification aluminique complémentaire. Les fortes acidités sont alors interprétées comme protoniques, issues de l'oxydation des pyrites. Or, la présence, même en quantités minimes, d'un minéral 2/1 à aluminium interfoliaire, qu'il soit préexistant ou consécutif à l'oxydation des pyrites peut être à l'origine d'une acidité aluminique non négligeable.

Reçue le 2 mars 1987.

## RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] M. CLAIRON et Y. DUMAS, C.R. Acad. Agric., 23 janvier 1980, p. 136-150.
- [2] G. MARINELLI, Comptes rendus, 283, série D, 1976, p. 1731-1732.
- [3] Y.-M. CABIDOCHE et M. CLAIRON, Bull. P.I.R.P.S.E.V. C.N.R.S./I.N.A.G., 35, 1982, p. 88-103.
- [4] J. VIEILLEFON, Mém. O.R.S.T.O.M., 83, 1977, 291 p.
- [5] C. MARIUS, Trav. et Doc. O.R.S.T.O.M., 193, 1985, 357 p.
- [6] M. ROBERT, Ann. Agron., 26, (4), 1975, p. 363-399.
- [7] P. ESPIAU et A. PEYRONNEL, Sc. du Sol, 1, 1977, p. 25-44.
- [8] G. P. Brophy et M. F. Sheridan, Amer. Mineral, 50, 1965, p. 1595-1607.
- [9] J. H. JOHNSTON, Geochim. Gosmochim. Acta, 41, 1977, p. 539-544.
- [10] D. R. PEVEAR, D. P. DETHIER et D. FRANK, in *International Clay Conference*, 1981, H. VAN OLPHEN et F. VENIALE éd., Elsevier Sc. Pub. Co. 1982, p. 557-563.
  - Y.-M. C. et O. S.: Station agropédoclimatique de la Zone Caraïbe, I.N.R.A.-A.G., B.P. n° 1232, 97184 Pointe-à-Pitre Cedex;
    - C. F.: Laboratoire « Matière organique des Sols Tropicaux », O.R.S.T.O.M., B.P. n° 81, 97201 Fort-de-France Cedex;
      - P. L.: Centre de Sédimentologie et de Géochimie de la Surface, Institut de Géologie, 1, rue Blessig, 67084 Strasbourg Cedex.



Principaux minéraux détectés en diffractométrie aux rayons X

Zone	n°	Qz	Alb	Cri	Tr	Hem	Jar	Gyp	Нур	Pyr	Sme	Met
Cendres gris-bleu Cendres jaunes		tr.	+++	+?	++++		+	+	+? +?	++	++	+
Cloisons ferruginisées	3		++		++	+					n.d.	n.d.

Abréviations: Qz=quartz, Alb=albite, Cri=cristobalite, Tri=tridymite basse t°, Hem=hématite, Jar=jarosite, Gyp=gypse, Hyp=hypersthène, Pyr=pyrite, Sme=smectite à aluminium hydroxylé interfoliaire, Met=métahalloysite tr.=traces; +, ++, +++=abondance faible, moyenne, forte ?=détermination douteuse.

Fig. 1. — Morphologie et minéralogie des cendres du sommet de la Soufrière.

Prélèvements de 1981.

Fig. 1. — Morphology and mineralogy of the Soufriere summit ashes. 1981 sampling.

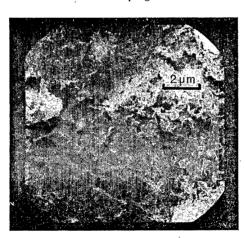


Fig. 2. — Micro-organisation de la fraction argileuse des cendres (zone n° 1) (M.E.B. après cryo-dessiccation × 5 000).

Fig. 2. - Micro-organization of the ashes clay fraction (zone No. 1).