

LABORATOIRES DE MINÉRALOGIE  
DES COLLOIDES MINÉRAUX

74, Route d'Aulnay  
93140 BONDY

LES SOLS DES RÉGIONS VOLCANIQUES ET INSULAIRES

D E A DE PÉDOLOGIE - PARIS

Caractères minéralogiques et physico-chimiques  
des ANDOSOLS

Introduction aux méthodes

Laboratoires de Minéralogie  
ORSTOM-BONDY

J. GAUTHEYROU

1986



/ SOMMAIRE /

	pages
I/- <u>INTRODUCTION</u> -	1
Formation des andosols	
Tests terrain	6
II/- <u>CARACTERISTIQUES MINERALOGIQUES DES ANDOSOLS</u> -	7
21/- <u>Sables et limons</u>	7
211/- <u>étude in situ</u> : lames minces	9
microscope optique	
MEB + EDX + WDX	
212/- <u>étude après séparation</u> - par densité ( eau	9
( liquides lourds	
- par susceptibilité magnétique	
213/- <u>méthodes instrumentales</u> - principes de base	12
22/- <u>Séparation, purification et identification de la phase</u>	25
<u>plasmique</u> -	
221/- <u>allophane</u>	26
222/- <u>composés allophane-"like"</u>	33
223/- <u>imogolite</u>	33(35-38)
224/- <u>silice opaline</u>	33(39)
225/- <u>halloysite</u>	33(40-43)
226/- <u>autres minéraux</u>	34(44)
227/- <u>méthodes d'analyses par dissolution sélective</u>	47
<u>différentielle</u> (séquentielle ou non)	
23/- <u>Résumé</u>	52 bis
III/- <u>PROPRIETES PHYSIQUES DES ANDOSOLS</u> -(système argile-eau-air)	53
31/- <u>Densité apparente</u>	53
32/- <u>Surface spécifique</u>	55
33/- <u>Capacité de rétention pour l'eau</u>	56
pF, eau utile, $\Delta$ pF, gonflement-contraction	
34/- <u>Granulométrie</u>	61
35/- <u>Propriétés mécaniques</u> (pour mémoire)	63
36/- <u>Résumé</u>	63 bis
IV/- <u>PROPRIETES CHIMIQUES ET PHYSICO-CHIMIQUES DES ANDOSOLS</u>	63
41/- <u>Matières organiques, C/N, AH/AF</u>	64
42/- <u>Propriétés électro-ioniques, réaction du sol,</u>	68
<u>Complexe absorbant</u>	
421/- <u>charges électriques caractéristiques des andosols, PCZ ...</u>	68

.../...

422/-	<u>capacité d'échange cationique (CEC), cations échangeables, <math>\Delta</math> CEC, coefficient de saturation</u>	71
423/-	<u>capacité d'échange anionique (AEC) rétention P</u>	78
424/-	<u>pH eau - pH KCl - <math>\Delta</math> pH pH NaF</u>	79
43/-	Résumé	81
V/-	<u>VOCABULAIRE ANDOSOLS SUCCINCT</u>	82
	<u>BIBLIOGRAPHIE</u>	83

## I/- INTRODUCTION -

Les andosols (1) sont définis comme des sols développés sur des roches pyroclastiques ou ignées basiques, des cendres, des ponces ... et quelque fois sur des basaltes dans des conditions spécifiques d'humidité et de drainage.

En prenant pour base de départ des unités naturelles simples très proches des matériaux originels (sans tenir compte de polygénèses éventuelles) et en observant chronologiquement leur évolution, on pourra suivre le devenir des différents minéraux primaires en fonction du climat (pluviométrie globale et répartition dans le temps, température, /...), du relief (drainage ...) et de la couverture végétale.

La dynamique de l'évolution va dépendre de la nature, de l'intensité, de la répartition des différents facteurs de pédogénèse, facteurs qui conduiront à une différenciation pédologique en fonction du temps, des matériaux originels (présence de verres volcaniques à altération rapide ...) de l'épaisseur des dépôts et de leurs stabilité et cohésion, de la matière organique et des complexes organo-minéraux formés, mais aussi du drainage qui conditionne la vitesse de migration des produits altérés solubles.

(tableau 1)

Les sols vont donc acquérir les caractères minéralogiques, physiques et chimiques qui leur sont propres.

La répartition géographique des andosols est large. Ces sols se forment aussi bien sous climat froid qu'en climat tempéré ou tropical dans des conditions d'humidité particulières.

Seuls les régimes d'humidité "aridic" et "aquic" semblent empêcher leur apparition.

Les sols développés en climat ayant une saison sèche prononcée vont présenter:

- une saturation en base élevée
- un horizon de surface riche en humus avec une structure  $\pm$  marquée due à la présence de Ca et de M.O. à turnover rapide.
- un horizon induré (Duripan) en profondeur.

Les sols développés sous climat humide, sans saison sèche, présenteront:

- un horizon de surface mélanisé par M.O. (Umbric) à faible taux de saturation.
- en profondeur un horizon moins mélanisé, quelquefois peu coloré, surtout à sec (Ochric).

Généralement, on observe des profils peu différenciés AC ou A(B)C.

(tableaux 2, 2 bis et 3)

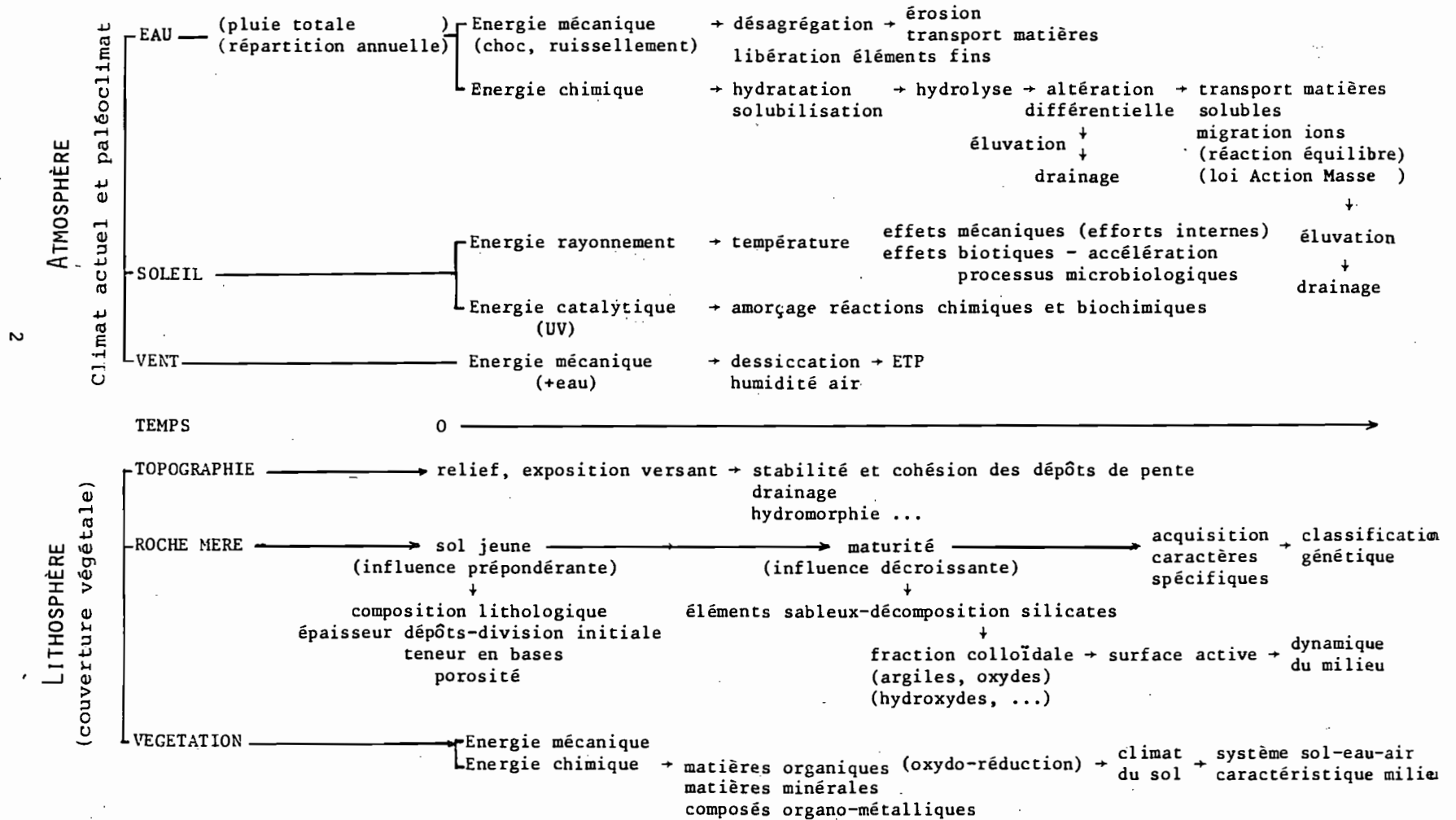
Le détail du développement des profils n'est pas à prendre en compte ici, mais il faut noter les tests que l'on pourra effectuer sur le terrain.

---

(1) Equivalents dans d'autres classifications ou noms vernaculaires andepts, andisols, kuroboku (Japon), trumao (Chili), yellow brown loams (N.Z.), humic allophane soils, etc ...

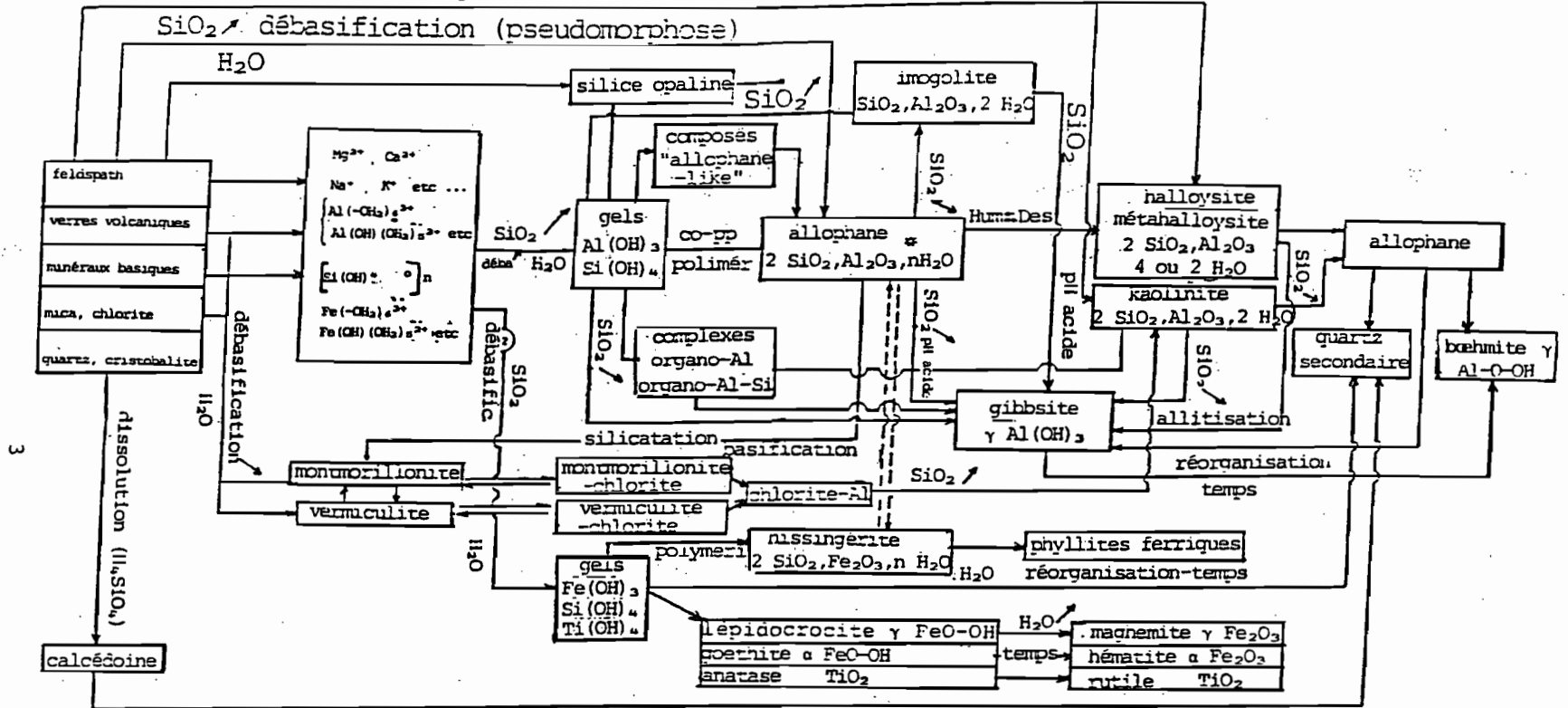
(Tableau 1) / Principaux facteurs de pédogénèse /

Altération = désagrégation + produits solubles + synthèse nouveaux matériaux



ETAPES — IONIQUE — COLLOÏDALE — PARACRYSTALLINE — CRYSTALLINE

à partir de plagioclase



temps 0 — années — décennies — siècles — millénaires

SiO<sub>2</sub> ↗ = désilication      H<sub>2</sub>O = hydratation      Hum = Des . phases dessèchement  
 OH ↗ = deshydroxylation      H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> = hydrolyse      humification  
 H<sub>2</sub>O ↘ = deshydratation      OH<sup>-</sup> =      SiO<sub>4</sub> = silication  
 desb ↗ = débasification      co-pp = co-précipitation      \* n = 3,5 H<sub>2</sub>O  
 OH = hydroxylation

Tableau 2



Produits de décomposition  
formation argiles...  
oxydes...

stabilité  
relative des  
minéraux à  
l'altération  
et à la  
décomposition  
par les acides

+ grande stabilité

Olivine  $(Mg,Fe)_2SiO_4$

décroissance du degré  
de liaison des tétraèdres

Hypersthène  $(Mg,Fe)SiO_3$

Augite  $(Ca,Na)(Mg,Fe,Al)(Si,Al)_2O_6$

(augmentation du nombre  
de tétraèdres Al)

Hornblende  
 $(Ca,Na)_{2-3}(Mg,Fe,Al)_5Si_6$   
 $(Si,Al)_2O_{22}(OH)_2$

plagioclase calcique  
amorphite  
 $CaAl_2Si_2O_8$

alcali calcique plagioclase

biotite  
 $K(Mg,Fe)_3(AlSi_3O_{10})(OH)_2$

alcali plagioclase  
albite  
 $Na Al Si_3 O_8$

Feldspath K (microcline)  
(orthoclase)  $K Al Si_3 O_8$   
(sanidine)

Muscovite  $K Al_2(AlSi_3O_{10})(OH)_2$

Quartz  $(SiO_2)$

- Evolution des Sols dérivés de roches volcaniques pyroclastiques / temps et climat (P. QUANTIN)

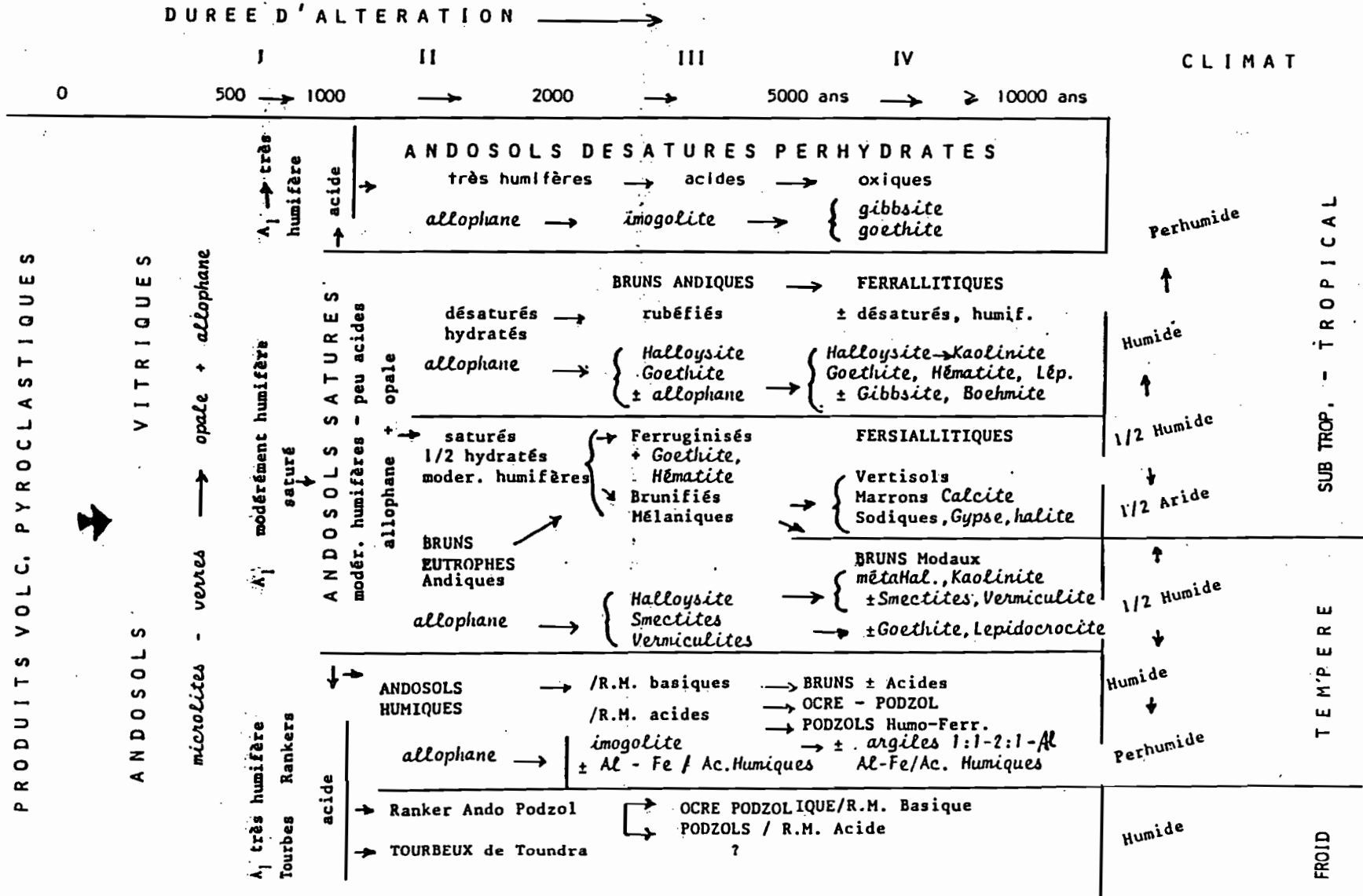


Tableau 3

TESTS TERRAIN - Au toucher, les sols à allophane semblent "savonneux", "onctueux" et dans les sols les plus anciens, les sables et les limons sont peu apparents.

- Par pression entre les doigts d'un sol apparemment bien ressuyé, on notera une expulsion discrète d'eau (thixotropie\*, passage à l'état fluide).

- Le changement de couleur entre états humide et sec est important (à noter avec valeurs code MUNSELL).

- Après séchage, la structure devient farineuse, faiblement cimentée et friable.

- Le test au FNa met en évidence la libération de groupes hydroxyles  $\text{OH}^-$  signalant ainsi la présence des produits para-cristallins allophaniques dans un contexte pédologique adapté.

- La densité apparente faible est souvent observable sur place sans intervention des laboratoires.

\*

*(Thixotropie: propriétés qu'ont certains colloïdes de se comporter vis à vis de faibles contraintes comme un solide (gel), mais comme un liquide vis à vis de contraintes plus énergiques. Le passage de l'état de gel à l'état de solution se fait par pression, broyage ..., le passage inverse se fait par simple repos. Ce terme de thixotropie n'est pas unanimement reconnu, car des sols allophaniques soumis à une contrainte élevée (pression) ne peuvent reprendre la teneur initiale en eau. Le phénomène n'est que partiellement réversible).*

## II/- CARACTERISTIQUES MINERALOGIQUES DES ANDOSOLS -

Le sol est un assemblage hétérogène de matériaux solides. Du point de vue minéralogique, le sol peut être divisé en deux composantes principales:

- UNE MATRICE dominée par les verres volcaniques et des matériaux primaires issus en général du volcanisme récent et encore peu altérés.

- UNE PHASE PLASMIQUE composée de produits amorphes (\*) aux RX (alumino silicates, gels), d'oxydes et oxyhydroxydes. La composition des substances faiblement cristallines ou déjà organisées dépend de la nature des roches originelles.

Les minéraux altérables résiduels et la composition de la phase plasmique sont deux des critères de diagnostic des sols à allophane qui doivent comporter plus de 50% de constituants silicatés "argileux" à l'état para-cristallin et une quantité importante de minéraux facilement altérables d'origine volcanique.

### 21/- Minéralogie des sables et limons -

La minéralogie des sables et limons doit être connue pour permettre de déterminer éventuellement l'origine des andosols. En effet, les matériaux rejetés par les volcans n'ont pas la même composition et peuvent même varier pour un même volcan d'une éruption à l'autre, ou au cours des phases d'éruption. On pourra déterminer les composantes verticales et horizontales des différentes éruptions grâce à des datations, des analyses chimiques, minéralogiques et morphologiques et la détermination de la granulométrie des différents matériaux.

(tableau 4)

Ces sables et limons contiennent les minéraux de réserve et conditionnent à moyen et long termes la fertilité potentielle selon leur composition chimique propre. Mais les verres volcaniques (riches en Si et Al), toujours présents, formés en général après cristallisation des autres minéraux du magma jouent, semble-t-il, un rôle prépondérant pour l'apparition de l'allophane et de l'imogolite. L'altération différentielle provoque une diminution de la teneur de ces verres, significativement corellée à la durée de l'altération, montrant leur caractère instable et leur solubilité.

Des verres basaltiques plus colorés sont riches en Fe et sont moins favorables à l'apparition d'allophane, car moins riches en Al. Les verres peuvent aussi contenir P, K, Ca, Mg ...

L'identification de ces minéraux pourra se faire par les techniques classiques pétrographiques

.../...

---

(\*) substances "amorphes", crypto-cristallines ou para-cristallines: ces substances solides du sol sont des polymères formés par liaison d'unités moléculaires. Si la structure répétitive formée se fait dans un domaine moléculaire de 3nm de  $\emptyset$ , la phase solide est dite cristalline. Elle donne des spectres caractéristiques aux RX. Si au contraire la régularité structurale est en-dessous de ce diamètre, il s'agit d'organisation à courte distance et la phase solide est dite improprement "amorphe".

Minéralogie des sables

magma ou téphra (1) acides - rhyolithiques et dacitiques (Indonésie, Nelle Z.) ( principalement )	→ verres volcaniques feldspaths K,Na,Ca,Al,Si,O hornblende (Ca,Na) <sub>2</sub> (MgFeAl <sub>5</sub> ) Si <sub>6</sub> (Si,Al) <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 2(OH) <sub>2</sub> pyroxène (XYZ <sub>2</sub> O <sub>6</sub> ) quartz élevé (SiO <sub>2</sub> ) biotite K(Mg,Fe) <sub>3</sub> (AlSi <sub>3</sub> O <sub>10</sub> )(OH) <sub>2</sub> peu de composés ferro-magnésiens
X = Na <sup>+</sup> ,Ca <sup>2+</sup> ,Mn <sup>2+</sup> ,Fe <sup>2+</sup> ,Mg <sup>2+</sup> ,Li <sup>+</sup> Y = Mn <sup>2+</sup> ,Mg <sup>2+</sup> ,Fe <sup>2+</sup> ,Fe <sup>3+</sup> ,Al <sup>3+</sup> ,Cr <sup>3+</sup> ,Ti <sup>4+</sup>	
magma ou tephra intermédiaires - andésitiques (Japon, Antilles ...)	→ micas et verres volcaniques feldspaths Ca-Na peu de quartz andésine peu de hornblende (pyroxène-hypersthène dominant en Guadeloupe - (Mg,Fe)SiO <sub>3</sub> )
magma ou tephra basiques	→ minéraux ferromagnésiens et basiques peu de quartz verres volcaniques

(1) Tephra (du grec cendres) = matériaux pyroclastiques expulsés par un volcan dans l'air et retombant après refroidissement.

(Tableau 4)

211/- L'étude pourra se faire in situ sans perturbation du milieu pour observer la pétrofabrique.

On opérera alors une imprégnation de l'échantillon par une résine epoxy du type araldite, d'index de réfraction convenable et l'échantillon sera observé en microscopie optique en lumière polarisée après sciage et montage et polissage sur plaque de verre convertie ou non. Avec des lames non couvertes on pourra procéder en plus des observations au microscope optique à des dosages chimiques quanti des diverses phases minérales au moyen d'un MEB et d'une sonde EDX ou WDX; après application d'un flash carbone pour rendre la surface conductrice.

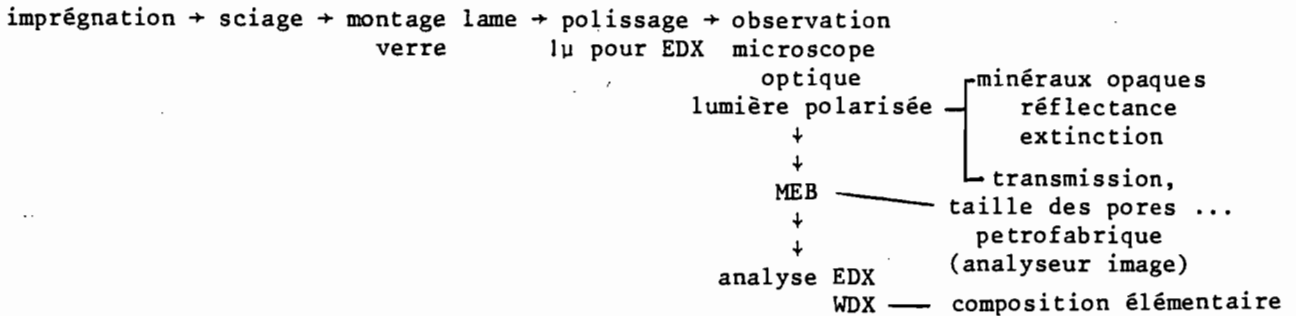


Tableau 5

212/- L'étude des minéraux primaires pourra se faire après séparation de la phase plasmique par des méthodes utilisant la loi de Stokes:

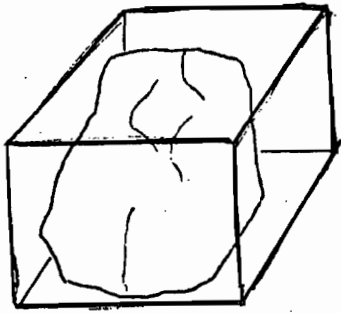
sédimentation par gravité simple, par centrifugation avec une accélération de la pesanteur élevée 20 à 40.000g par exemple:

$$v = \frac{2}{9} g \frac{r^2(\sigma - \rho)}{\eta} = Kr^2$$

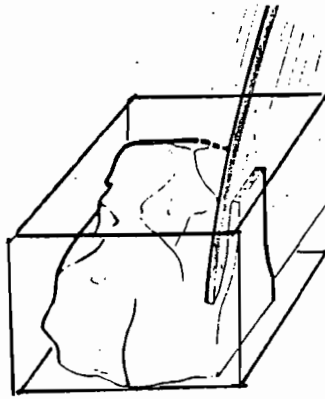
- v = vitesse chute limite cm/sec
- r = rayon sphère en cm
- σ = densité phase solide (sphère)
- η = viscosité liquide (en poises)
- ρ = densité phase liquide
- g = accélération pesanteur

Pour les sols contenant de l'imogolite, la loi de Stokes n'est pas applicable car les fibres ne peuvent être assimilées à des sphères. Les fractions SABLES(grossiers et fins), et LIMONS grossiers seront séparées avec nettoyage par ultra-sons, mais les fractions LIMONS fins et ARGILE granulométrique seront très difficiles à isoler. Les minéraux constituant les sables et les limons pourront être "purifiés" dans un séparateur magnétique grâce aux différences de susceptibilité magnétique, par densité dans des liquides peu miscibles purs ou en mélange avec des solvants:

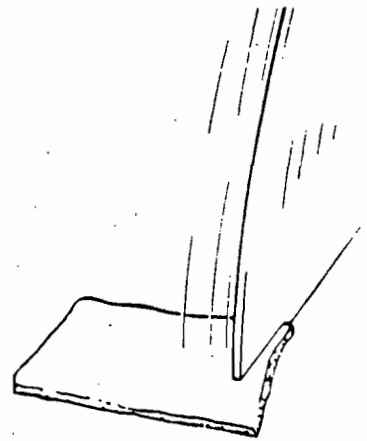
- bromoforme                      d = 2.89
- tétrabromo méthane            d = 2.97
- méthylène iodure              d = 3.32
- formate + maonate de thallium (solution de Clerici) d = 4.28



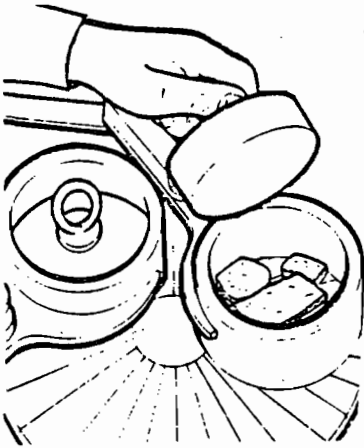
Enrobage échantillon dans résine



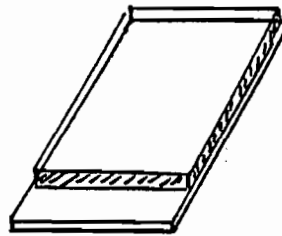
sciage tranche 6 à 2mm d'épaisseur



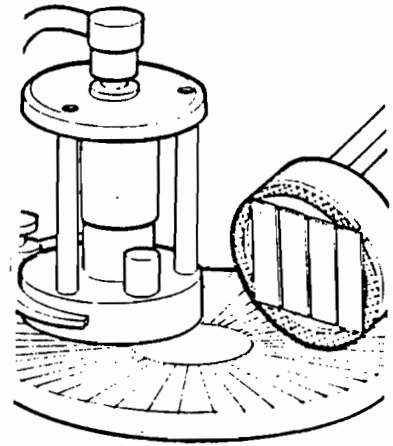
mise à dimension



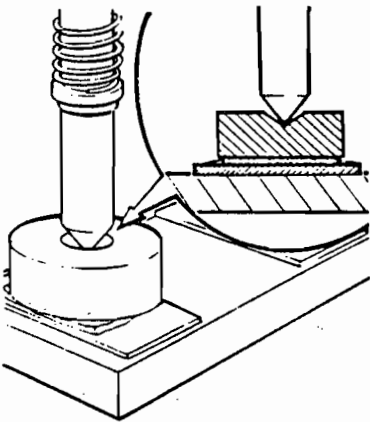
polissage 1 face



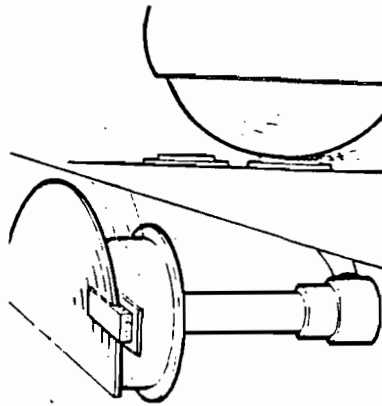
collage sur verre 28x48mm ou 25x75mm



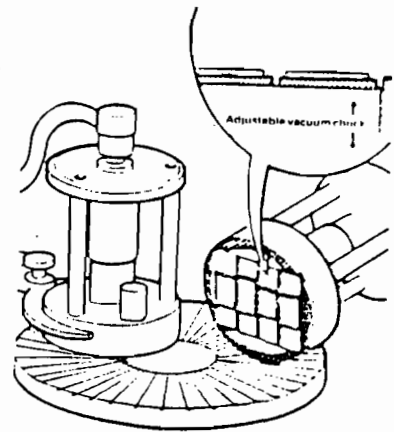
avec pression contrôlée.



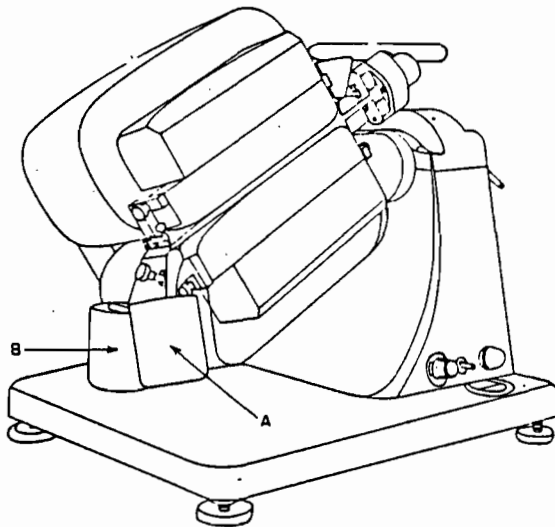
(tableau 5)



réduction d'épaisseur par sciage à 1/2 mm



réduction épaisseur polissage final



Frantz Isodynamic Magnetic Separator, Model LI.  
A - minéraux les plus magnétiques  
B - " " moins "

L'étude sera complétée éventuellement par analyse totale par voie chimique, fluorescence X, ... pour déterminer la composition élémentaire, par DRX (pour identifier la structure), par analyses thermiques, par microscopie électronique et sonde EDX ou WDX pour l'analyse des formes et l'analyse élémentaire ...).



213/- / MÉTHODES INSTRUMENTALES /

213/- méthodes instrumentales -

Le principe des méthodes les plus utilisées pour l'analyse des argiles est rappelé succinctement dans les tableaux suivants:

tableau 6: ce tableau reprend, classés en fonction de leur longueur d'onde, les différents types de rayonnements utilisés pour les méthodes spectrométriques.

tableau 7: diffraction X

tableau 8: microscopie électronique

8-1: microscope à transmission (MET ou TEM)

8-2: microscope à balayage (MEB ou SEM)  
avec sondes EDX et WDX

tableau 9: fluorescence X

tableau 10: I.R.

tableau 11: analyses thermiques

11-1

11-2 - pondérale (ATP ou TG)

différentielle (ATD ou DTA)

Bien d'autres méthodes de recherche sont utilisées, notamment la spectro MOSSBAUER pour l'étude du fer (substitutions isomorphiques ...), la Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) (appréciation nature et propriétés de l'eau à l'interface solides; distribution structurale des ions, interactions (M.O.-argile ...), etc ...

Classement des méthodes spectrométriques en fonction des caractéristiques des rayonnements utilisés (1).

	Domaine hertzien										IR lointain	IR	IR proche	Visible*	UV	Rayons X	Rayons gamma	Nucléaire basse énergie	Nucléaire haute énergie															
	Audiofréquences		Radiofréquences				Micro-ondes centimétriques													millimétriques														
Longueur d'onde en nm	10 <sup>15</sup>	10 <sup>14</sup>	10 <sup>13</sup>	10 <sup>12</sup>	10 <sup>11</sup>	10 <sup>10</sup>	10 <sup>9</sup>	10 <sup>8</sup>	10 <sup>7</sup>	10 <sup>6</sup>	10 <sup>5</sup>	10 <sup>4</sup>	10 <sup>3</sup>	10 <sup>2</sup>	10 <sup>1</sup>	10 <sup>0</sup>	10 <sup>-1</sup>	10 <sup>-2</sup>	10 <sup>-3</sup>	10 <sup>-4</sup>	10 <sup>-5</sup>	10 <sup>-6</sup>	10 <sup>-7</sup>											
Fréquence en Hz	10 <sup>3</sup>	10 <sup>4</sup>	10 <sup>5</sup>	10 <sup>6</sup>	10 <sup>7</sup>	10 <sup>8</sup>	10 <sup>9</sup>	10 <sup>10</sup>	10 <sup>11</sup>	10 <sup>12</sup>	10 <sup>13</sup>	10 <sup>14</sup>	10 <sup>15</sup>	10 <sup>16</sup>	10 <sup>17</sup>	10 <sup>18</sup>	10 <sup>19</sup>	10 <sup>20</sup>	10 <sup>21</sup>	10 <sup>22</sup>	10 <sup>23</sup>	10 <sup>24</sup>	10 <sup>25</sup>											
Nombre d'onde en cm <sup>-1</sup>									1	10	10 <sup>2</sup>	10 <sup>3</sup>	10 <sup>4</sup>	10 <sup>5</sup>	10 <sup>6</sup>	10 <sup>7</sup>	10 <sup>8</sup>	10 <sup>9</sup>	10 <sup>10</sup>															
Énergie	10 <sup>-12</sup> eV	10 <sup>-11</sup> eV	10 <sup>-10</sup> eV	10 <sup>-9</sup> eV	10 <sup>-8</sup> eV	10 <sup>-7</sup> eV	10 <sup>-6</sup> eV	10 <sup>-5</sup> eV	10 <sup>-4</sup> eV	10 <sup>-3</sup> eV	10 <sup>-2</sup> eV	10 <sup>-1</sup> eV	1eV	10eV	10 <sup>2</sup> eV	1keV	10keV	10 <sup>2</sup> keV	1MeV	10MeV	10 <sup>2</sup> MeV	1GeV	10GeV											
Nature ou origine des rayonnements et particules (2)	Résonances de spins électroniques et nucléaires										Rotation moléculaire		Vibration moléculaire		Electrons externes		Electrons internes		Noyaux		Particules lourdes													
Principales techniques spectrométriques pour chaque domaine d'énergie	Spectrométrie des vibrations sonores et ultrasonores		Résonance magnétique nucléaire				Résonance paramagnétique électronique		Micro-ondes		Raman		Spectrométrie d'absorption		Spectrométrie d'émission		Spectrométrie de gamma		Absorption atomique		Photométrie		Spectrométrie α, β, γ		Fluorescence X		Spectrométrie de masse		Analyse par activation, Analyse par réactions nucléaires					
Générateurs (2)	Générateurs d'oscillations électromagnétiques										Sources d'ions		Flamme de combustion		Emission thermique		Décharge arc ou étincelle		Étincelle haute tension		Tubes à rayons X		Radioactivité naturelle		Réacteurs nucléaires, Accélérateurs de particules									
Sélecteurs	Circuits résonnants										Réseaux		KCl		NaCl		CaF <sub>2</sub> ; LiF		SiO <sub>2</sub>		Verre		Réseau concave dans le vide		Réseau tangent		Cristaux		Sélecteurs de particules: séparateurs magnétiques et électromagnétiques; séparateurs bases sur les temps de vol					
Détecteurs (2)	Analyseurs ioniques										Détecteurs d'ondes électromagnétiques										Détecteurs thermiques		Œil humain		Cellules photoélectriques; photomultiplicateur		Emulsions photographiques		Compteurs à scintillations		Semiconducteurs Si activé au Li ou Ge activé au Li		Compteurs Geiger-Müller, chambres à ionisation ou à bulles	

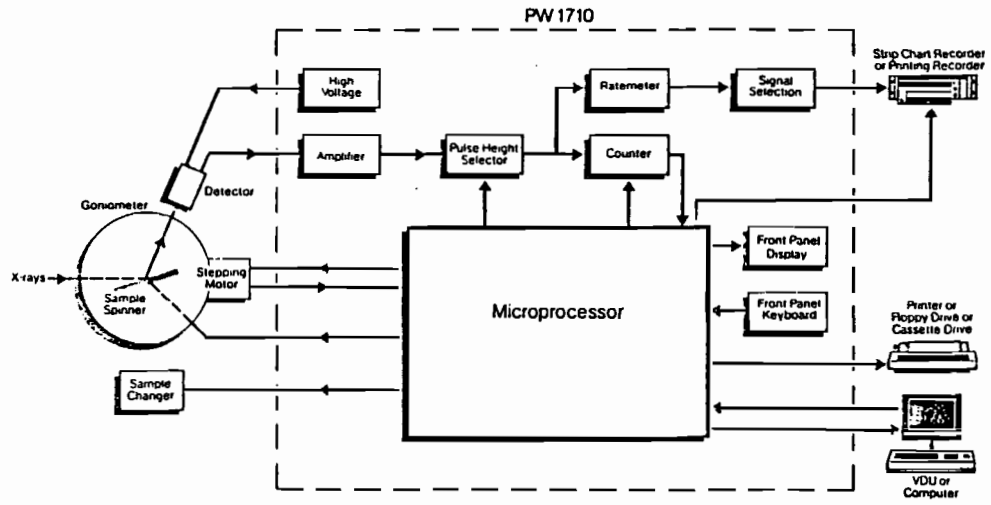
(1) Le mètre, ses multiples et ses sous-multiples (mm, µm et nm) sont les seules unités légales. L'angström (Å) étant encore toutefois fréquemment employé, nous donnons ci-dessous sa correspondance avec le nanomètre (nm).  
Les limites des différents domaines spectraux ne font pas l'objet d'une convention générale, elles diffèrent donc suivant les unités avec lesquelles on les exprime.

Domaines du spectre ou spectre optique:  
Ultraviolet lointain, sans appeler Ultraviolet sous vide 10 nm à 200 nm, soit 100 Å à 2 000 Å  
Ultraviolet moyen 200 nm à 300 nm, soit 0,2 µm à 0,3 µm  
Proche ultraviolet 300 nm à 400 nm, soit 0,3 µm à 0,4 µm  
Visible 380 nm à 780 nm, soit 0,38 µm à 0,78 µm

Proche infrarouge 780 nm à 2 500 nm, soit 0,78 µm à 2,5 µm  
Infrarouge moyen 2,5 µm à 25 µm, soit 4 000 cm<sup>-1</sup> à 400 cm<sup>-1</sup>  
Infrarouge lointain 25 µm à 1 mm, soit 400 cm<sup>-1</sup> à 10 cm<sup>-1</sup>

(2) Les pointillés correspondent au domaine d'extension possible de la méthode considérée.

Tableau 6



Block schematic of APD system PW 1710

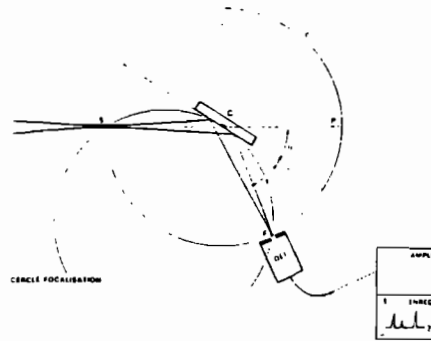
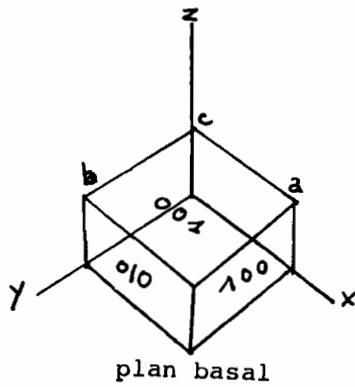
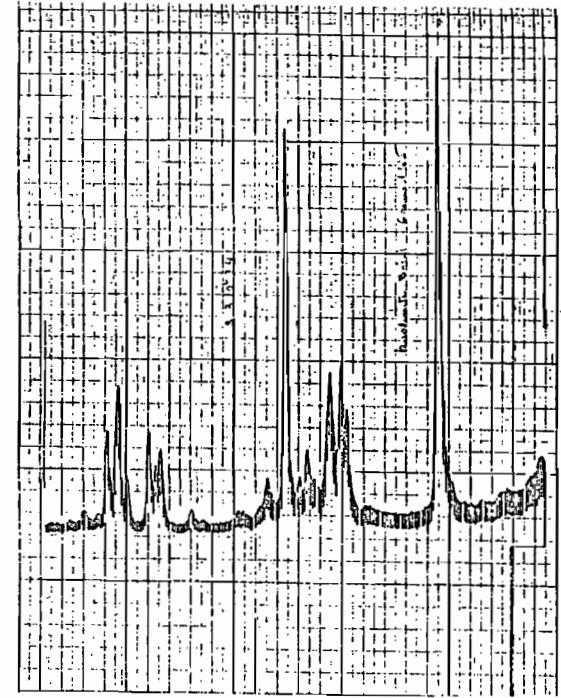
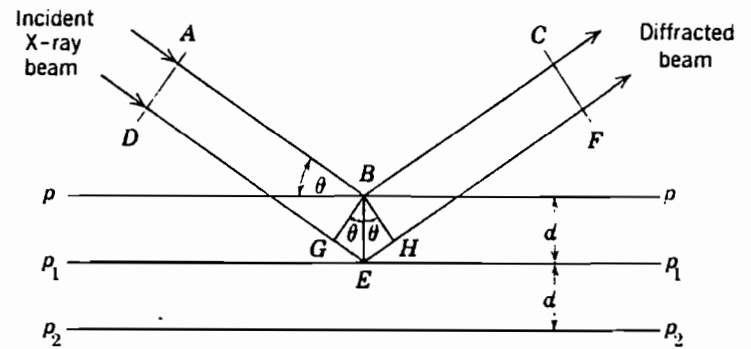


Figure 7



DIFFRACTION DES RAYONS X (DRX) - C'est une méthode non destructive. Les rayons X sont des radiations électro-magnétiques de courte longueur d'onde (0.01 à 100 Å).

La méthode est peu satisfaisante pour les produits para-cristallins, car la DRX est basée sur l'arrangement des atomes ou des ions dans des plans cristallins.

Chaque espèce minérale est caractérisée par un arrangement atomique spécifique créant des plans atomiques qui peuvent réfléchir les RX (diffraction). L'identification des espèces minérales est donc possible. La plupart des métaux émettent des bandes  $K\gamma$  et  $K\beta$ .

On utilise pour la DRX le Cu ou le Co.

Avec une anticathode de Cu, en utilisant un filtre Ni, on isole la radiation  $K\gamma$  (1.54 Å) qui est utilisée pour l'analyse. Si le faisceau de radiations Cu  $K\gamma$  frappe un plan cristallin, les RX sont réfléchis par les atomes du cristal. Ce signal est renforcé dans une direction privilégiée s'il obéit à la loi de BRAGG:

$$n\lambda = 2d \sin \theta$$

où d = espaces plans atomiques dans le cristal (plan basal d(001) ou d (hkl))

$\lambda$  = longueur d'onde

$\theta$  = couple de diffraction

n = ordre de diffraction

Tous les plans d'un cristal diffractent les RX quand le cristal est incliné suivant certains angles du faisceau incident.

Les angles  $\theta$  dépendent de la longueur d'onde  $\lambda$  et de "d".

"d" s'exprime en Angström ( $10^{-10}$ m) ou en nanomètres ( $1 \text{ \AA} = 0.1 \text{ nm}$ ).

La mesure de l'angle de réflexion permet donc, quand on connaît la longueur d'onde, de déterminer les espaces inter-réticulaires.

#### Démonstration de la loi de Bragg -

Les lignes p, p<sub>1</sub>, p<sub>2</sub> matérialisent des plans réticulaires parallèles et équidistants séparés par un espace "d".

Un plan d'onde RX frappant le plan supérieur pp va être réfléchi avec un angle incident  $\theta$  de valeur quelconque  $\theta$ .

Pour obtenir une réflexion mesurable, il est nécessaire que toutes les raies réfléchies soient en phase.

La longueur des raies suivant DEF réfléchies au point E est plus élevée que la longueur des raies suivant ABC réfléchies au point B.

Si les plans d'onde sont en phase, la différence de parcours de ABC et DEF doit être un nombre entier de la longueur d'onde ( $n\lambda$ ).

BG et BH sont tracés perpendiculairement à AB et BC respectivement de manière que AB = DG et BC = HF.

Pour que les 2 plans soient en phase, il faut que GE + EH soient égaux à un nombre entier de la longueur d'onde. BE est perpendiculaire aux plans réticulaires p et p<sub>1</sub> et est égal à l'espace "d".

Dans  $\Delta$  GBE,  $d \sin \theta = GE$  et dans  $\Delta$  HBE,  $d \sin \theta = EH$ .

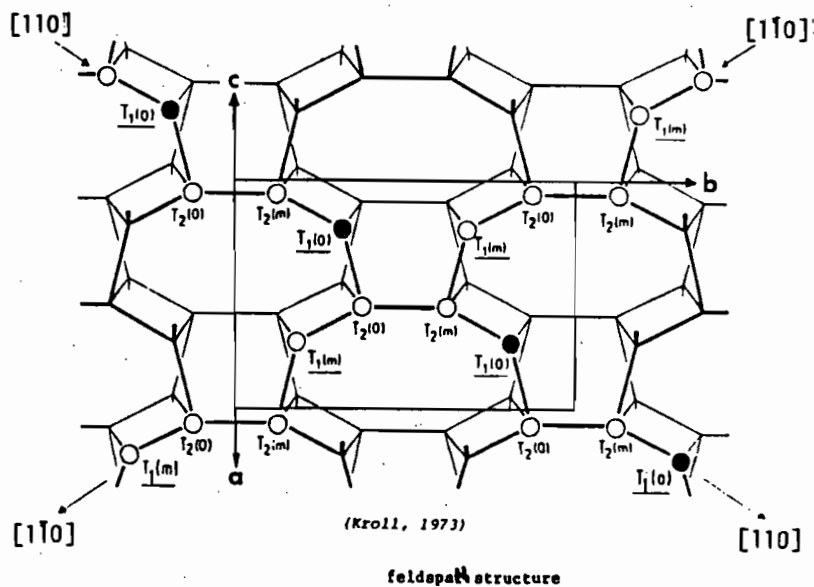
Donc en phase de réflexion  $GE + EH = 2d \sin \theta = n \lambda$

$n \lambda = 2d \sin \theta$  est l'équation fondamentale de Bragg.

Pour un espace "d" et une longueur d'onde  $\lambda$  la diffraction maxima se produit seulement aux angles  $\theta$  qui satisfont à cette équation.

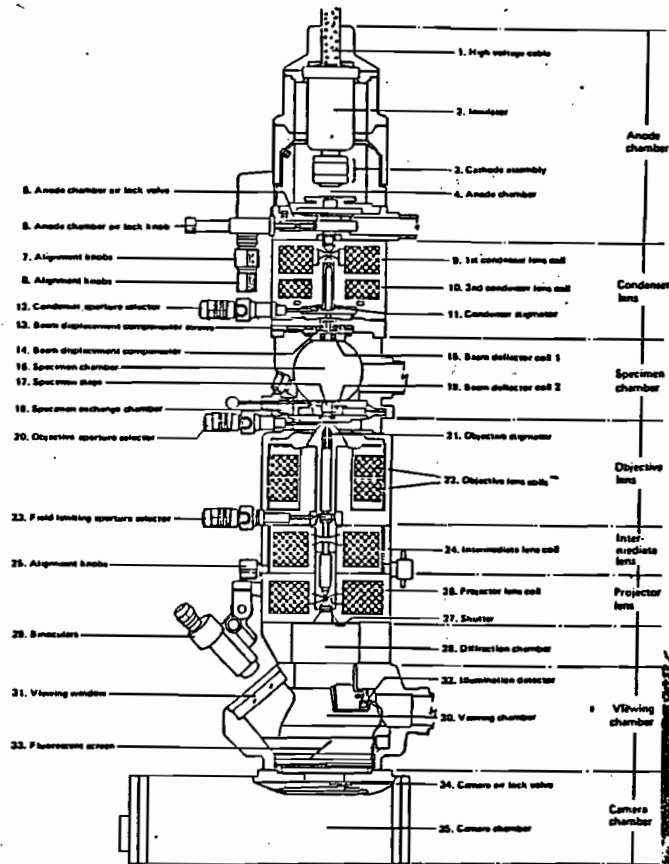
*par exemple: supposons un faisceau monochromatique de RX parallèle à un plan réticulaire d'argile et que ce plan ait la possibilité de tourner sur un axe à angle droit par rapport au faisceau. En tournant lentement, il n'y a réflexion que lorsque le rayon incident fait un angle  $\theta$  qui satisfait l'équation de Bragg avec  $n = 1$ . Par rotation continue, on trouve d'autres réflexions où l'équation est satisfaite avec  $n = 2, 3 \dots x$ . Ces réflexions sont dites de premier, 2e ou 3e ordre ...*

On peut travailler soit sur poudre (orientation au hasard. Les cristaux peuvent occuper toutes les positions. Méthode globale mettant en évidence les propriétés moyennes de l'échantillon), soit sur échantillon orienté. Pour cela, on dispose sur une plaque de verre, ou une plaque de céramique poreuse la suspension d'argile. L'argile se dépose suivant une orientation privilégiée, les plans 001 des feuillets étant parallèles au plan de référence. Après séchage, le film obtenu est passé au diffractomètre. Avec les argiles, on peut en général enregistrer des espaces entre 3 et 30 Å (interstratifiés), soit des angles  $2\theta$  de 2 à 30° environ. Le pic de diffraction de 1er ordre  $d(001)$  donne la plus forte diffraction et les pics de 2e et 3e ordres (et x ordre ...) permettent l'identification d'un minéral.



Lexique structural AIPEA 1972

anglais	français
plane	plan atome
sheet	couche tétraédrique ou octaédrique (combinaison de plans)
layer	feuillet 1:1 ou 2:1 ... (combinaison de couches)
interlayer	espace interfoliaire
unit structure	assemblage de feuillets + matériel interfoliaire =
	unité structurale



Les éléments d'un microscope.  
1) Mécanique.  
2) Electronique.

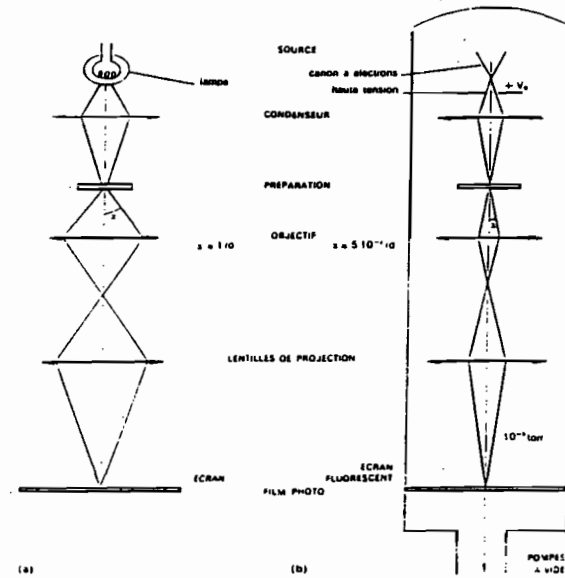
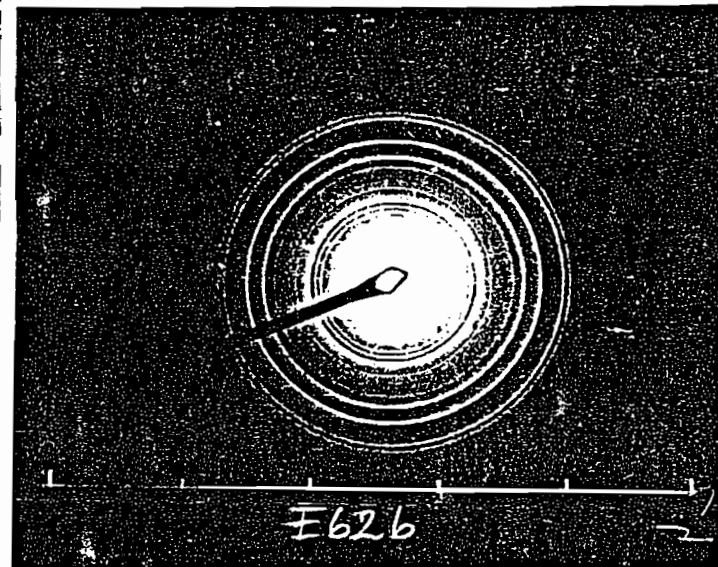
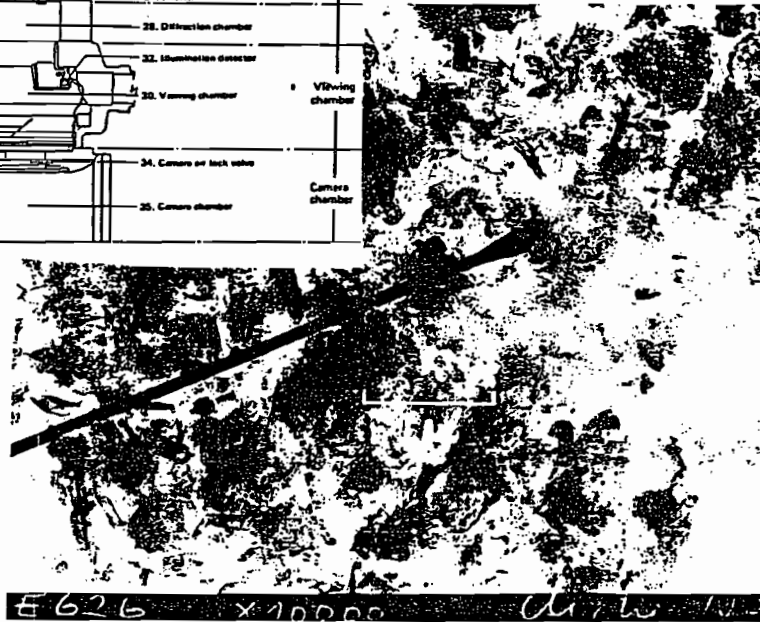


Image TEM

microdiffraction

18

figure 8-1



montmorillonite

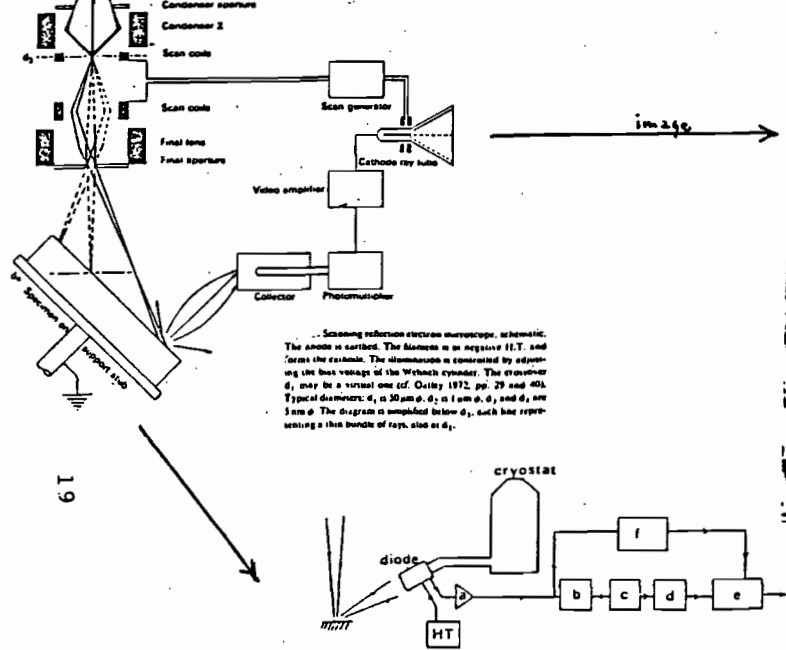
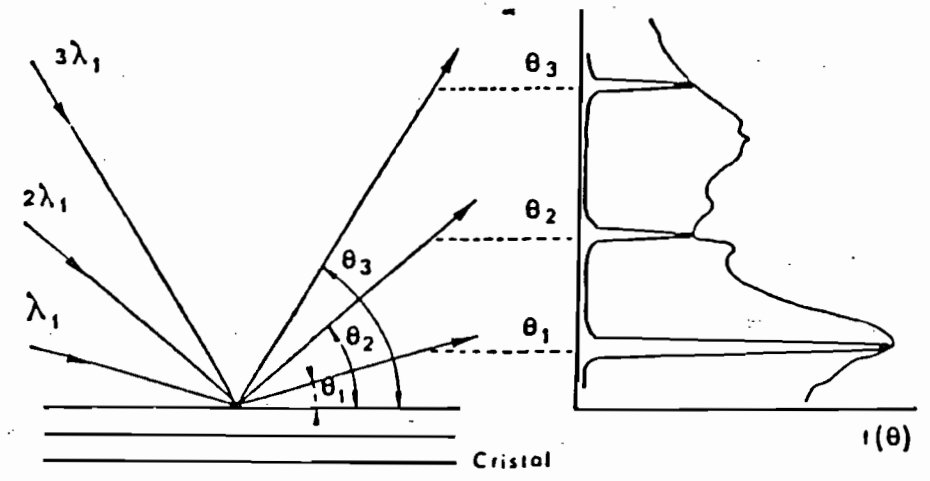
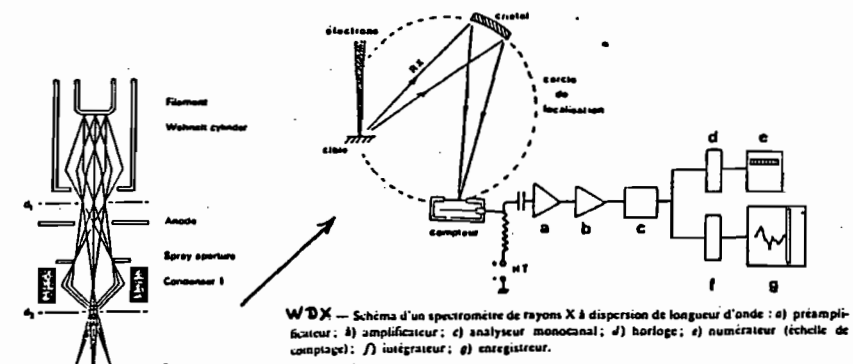
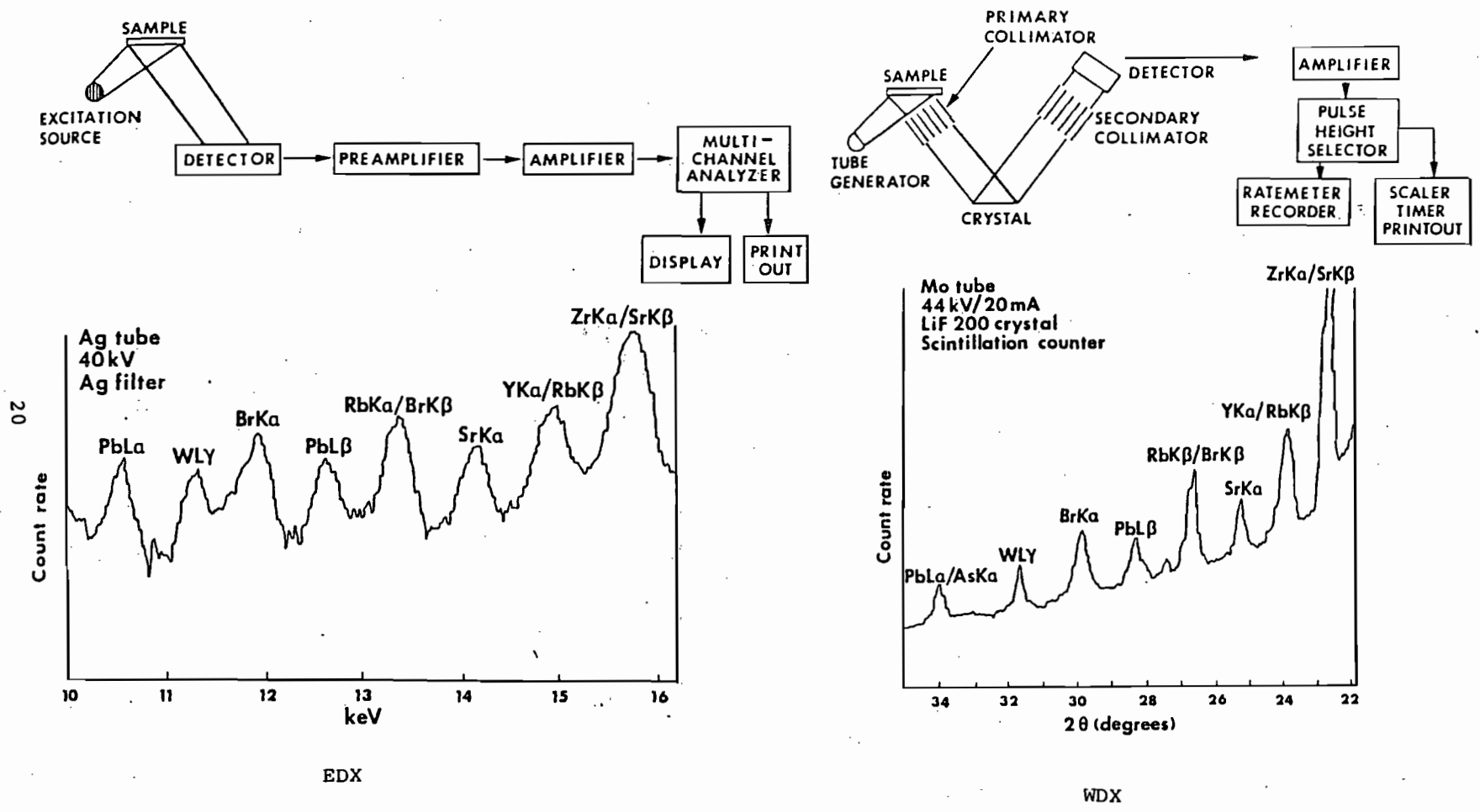


figure 8-2

Microscope électronique à balayage





Fluorescence X

Figure 9

## SPECTROGRAPHIE INFRA-ROUGE -

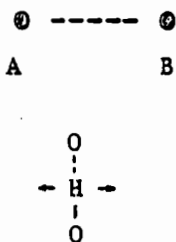
Les produits amorphes et cristallins peuvent être étudiés par cette technique. Le spectre d'absorption IR d'un minéral a une forme caractéristique qui permet l'identification en révélant la présence de groupes fonctionnels dans la structure. Il dépend de la composition chimique, de la structure du cristal, du degré de cristallinité, ...

Les bandes d'absorption sont générées par les vibrations des atomes ou des ions dans la structure. La fréquence des vibrations dépend de la masse des atomes et de la géométrie des structures. Les substitutions isomorphiques influencent le spectre. L'absorption se produit quand les radiations IR excitent les atomes ou groupes d'atomes dans une molécule ou un cristal, produisant des vibrations spécifiques.

Plusieurs types de vibrations se produisent dans les molécules:

- énergie des liaisons de valence,

déplacements périodiques le long de l'axe de liaison des atomes l'un par rapport à l'autre, provoquant des changements des distances inter-atomiques et des forces de rappel apparaissant au cours d'une déformation à angle droit par rapport à l'axe de liaison ...



Quand les vibrations sont accompagnées par des changements de moment dipolaire, on obtient une élévation de l'absorption des radiations dans la région IR. La faible masse de l'atome H permet aux liaisons O-H d'avoir des vibrations d'assez haute fréquence fondamentale dans la zone 3500-3700  $\text{cm}^{-1}$ . Si 2 vibrations fondamentales interagissent entre elles, on dit qu'elles sont couplées, ce couplage peut être "lâché" si l'interaction est faible ou "serré" si elle est élevée. On peut voir apparaître 2 fréquences nouvelles distantes de celles des 2 vibrations se produisant indépendamment.

La fréquence (nombre de vibrations par cm) s'exprime par:

$$\nu \text{ (ou } \sigma) \text{ cm}^{-1} = \frac{1}{\lambda \text{ cm}} \quad \lambda \text{ étant la longueur d'onde}$$

En IR, les longueurs d'onde utilisées sont généralement de 2.5 à 50  $\mu\text{m}$ , soit 4000 à 200  $\text{cm}^{-1}$  (quelquefois jusqu'à 60  $\text{cm}^{-1}$ ). Grâce à la constance approximative des fréquences de liaison ou de groupe, on peut effectuer l'analyse fonctionnelle des composés organiques, mais pour les sols l'identification est plus empirique et l'on doit se référer à des comparaisons de spectres, car il est souvent difficile d'attribuer à telle ou telle bande un groupement fonctionnel. On cherchera donc à isoler des ensembles moléculaires auxquels on peut assigner des bandes caractéristiques.

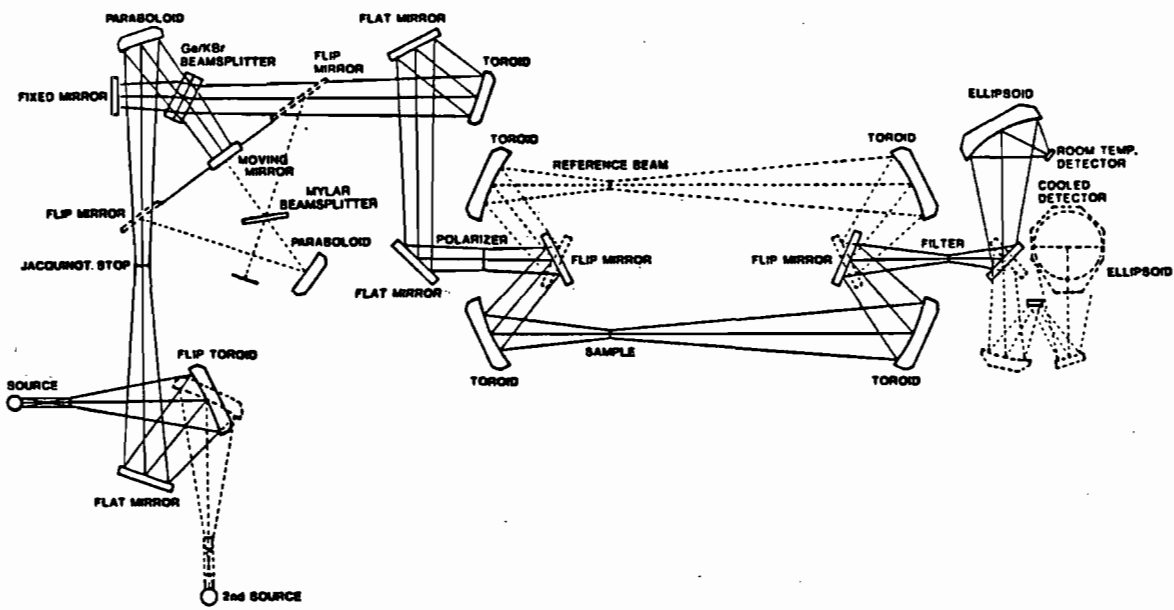
La symétrie et la régularité de la structure jouent un rôle important dans la détermination de l'intensité et la fréquence des vibrations, ce qui permet d'estimer le degré d'organisation d'un minéral. (Tableau 10).

### SPECTROGRAPHES - Deux types de matériels sont utilisés:

- Les spectrographes IR classiques à prisme ou réseau (système dispersif). On balaie la zone spectrale pendant un temps limité, mais le temps total pour un spectre est élevé. On ne peut descendre au-dessous de 200  $\text{cm}^{-1}$ . La précision est d'environ  $\pm 2 \text{ cm}^{-1}$ .

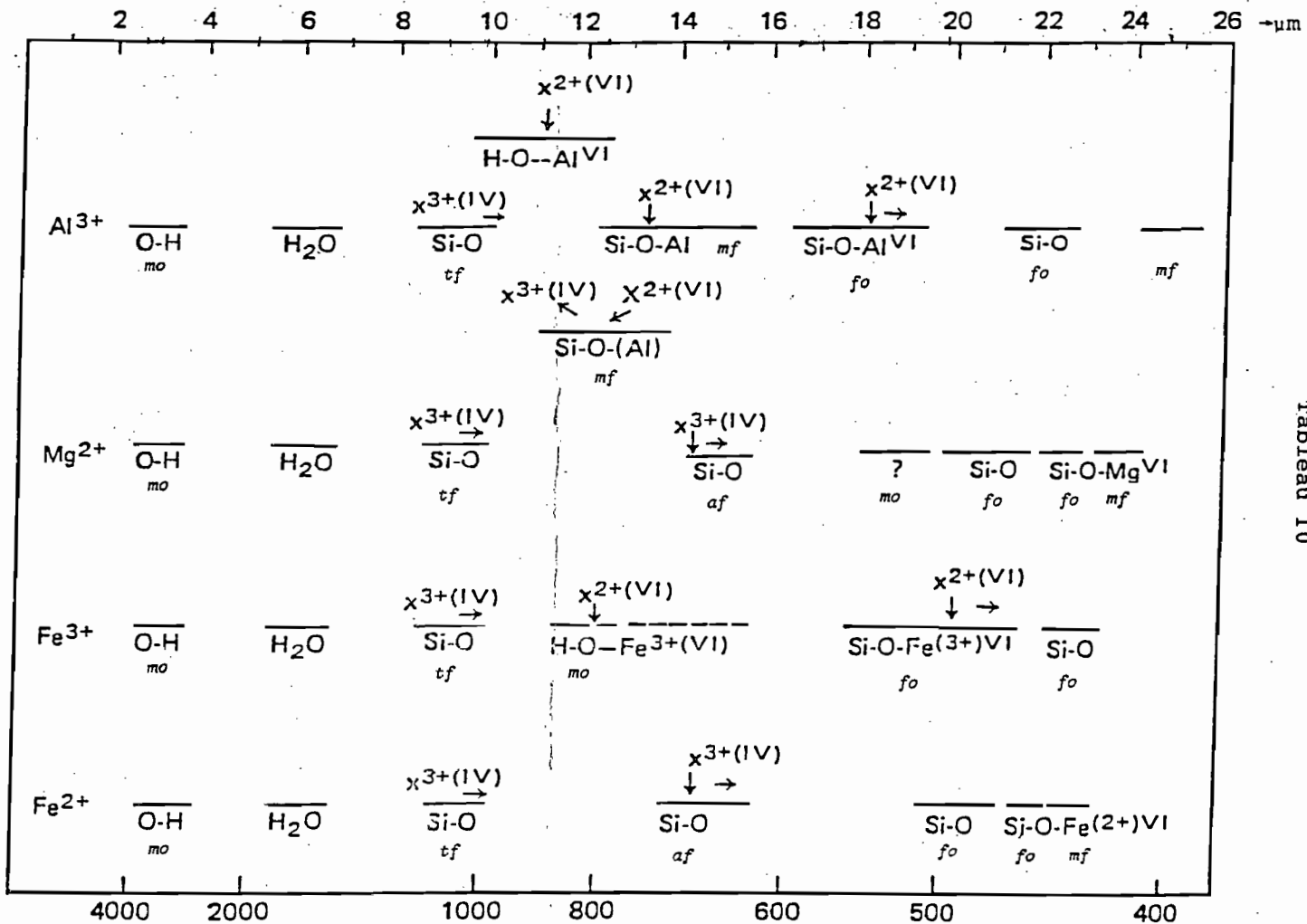
- Les spectrographes FTIR sont basés sur l'équilibre des informations spectrales dans le temps et la fréquence. On observe l'ensemble du spectre et il est possible d'accumuler un grand nombre de spectres, ce qui augmente très fortement la précision qui peut atteindre  $\pm 0.2 \text{ cm}^{-1}$ . Ces matériels peuvent atteindre 10  $\text{cm}^{-1}$  avec des pastilles en polyéthylène et présentent un grand intérêt pour l'étude des vibrations des cations échangeables dans les espaces interfoliaires ou les zéolites et les réseaux qui vibrent en-dessous de 300  $\text{cm}^{-1}$ . L'étude de l'hydratation des échantillons est aussi possible avec un dispositif d'excitation thermique.

Les spectrographes FTIR disposent d'une grande capacité de stockage informatique, ce qui permet le traitement des spectres et l'accès à des banques de données.



/ Bandes d'adsorption des principaux minéraux du sol /

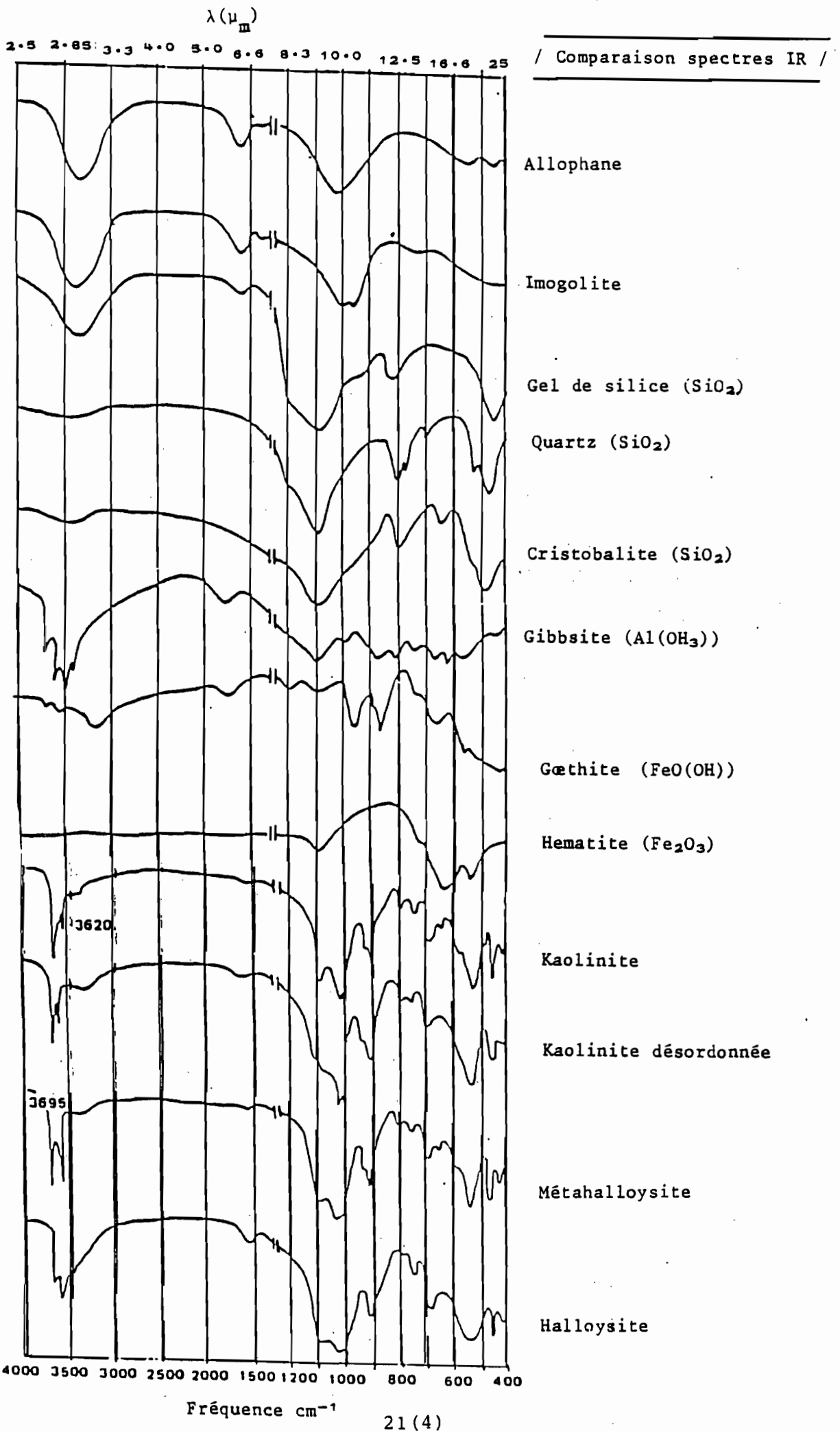
Minéral	bandes en $\text{cm}^{-1}$
Illite	3642-3630, 3570, 3440, 1620, 1020, 915, 750, 535, 480
Montmorillonite	3644-3620, 3420, 1620, 1110, 1030, 915, 840, 627, 520, 470
Vermiculite	3700, 3420, 1620, 1010, 680, 480
Kaolinite	3695, 3670, 3650, 3620, 1620, 1100, 1030, 1010, 940, 915, 700, 540, 470, 430
Métahalloysite	3695, 3620, 3440, 1620, 1095, 1030, 1010, 940, 915, 754, 700, 540, 470, 430
Kaolinite désordonnée	3690, 3655, 3620, 1620, 1100, 1030, 1010, 915, 794, 754, 537, 470
Biotite	3700, 3580, 3440, 995, 450
Muscovite	3630-3620, 3440, 1030, 918, 750, 535, 478
Chlorite (Clinocloro)	3680, 3560, 3440, 1090, 1030, 910, 790, 660
Allophane	3440, 1620, 1080, 980 (extremos silíceo y aluminico), normal: 1030
Imogolite	3440, 1620, 1030
Gæthite	3150, 1020, 890, 910, 800, 600, 475
Lepidocrite	3385, 1620, 1050, 475
Hématite	1000, 640, 540, 470
Gibbsite	3620, 3530, 3460, 3380, 1620, 1030, 745, 670, 570, 530, 460
Gel de silice	3440, 1620, 1100, 800
Microcline	3435, 1050, 1020, 770, 725, 640, 600, 590, 580, 530
Albite	3435, 1050, 1030, 780, 760, 745, 725, 640, 600, 590, 530
Dolomie	3440, 1430, 880, 730, 715
Calcite	3440, 1430, 880, 730, 715
Quartz	1150, 1089, 975, 911, 860, 798, 780, 696
Cristobalite	1095, 798, 620, 478



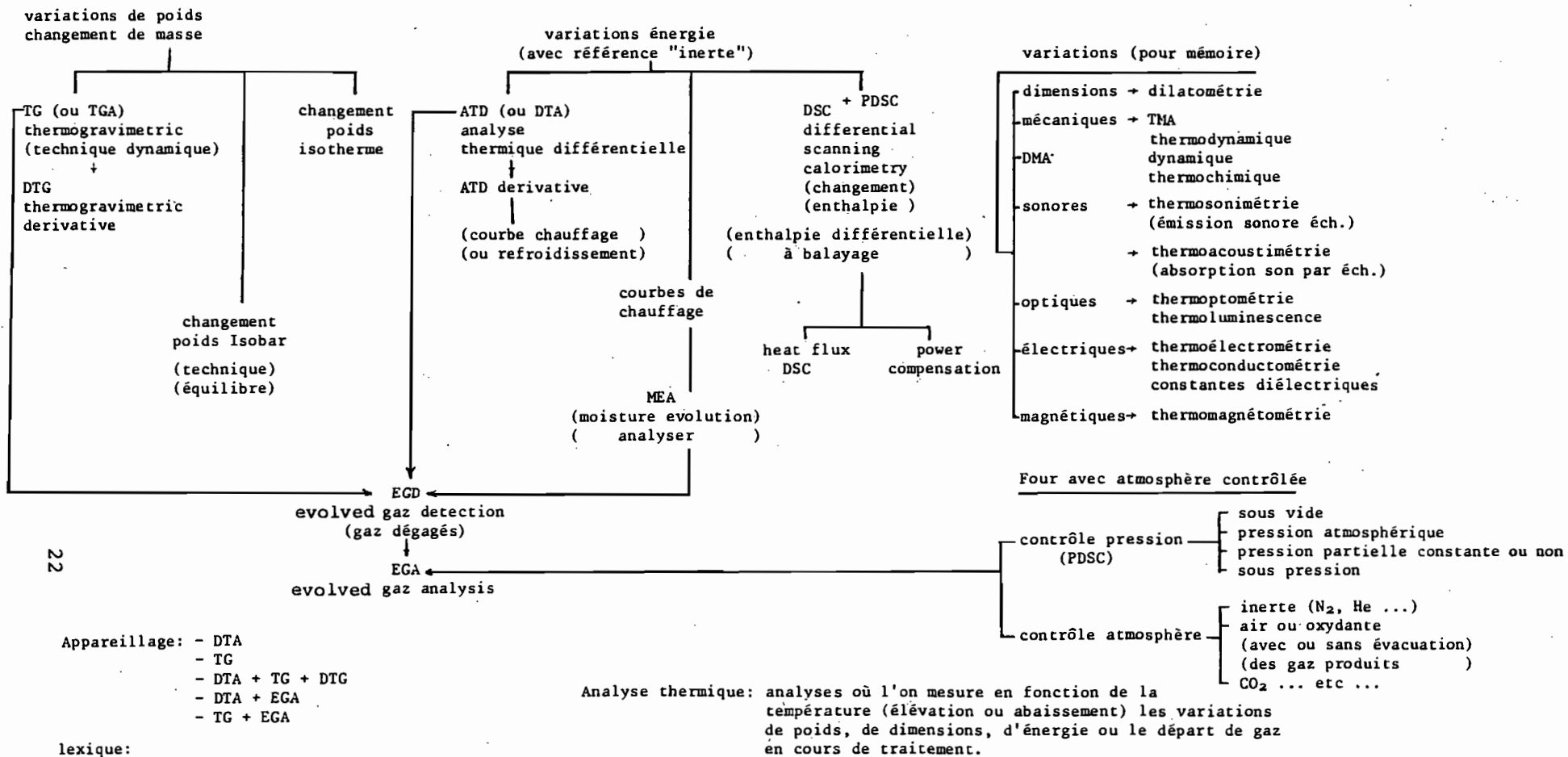
Origine des bandes d'absorption infra-rouge dans les feuillets de silicates contenant Al<sup>3+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, dans les sites octaédriques.

Intensité relative des bandes: (tf) très forte  
(fo) forte  
(af) assez forte  
(mo) moyenne  
(mf) moyennement faible  
(fa) faible

-- changement d'intensité et de fréquence suivant les substitutions isomorphiques dans les tétraèdres (IV) ou les octaèdres (VI).



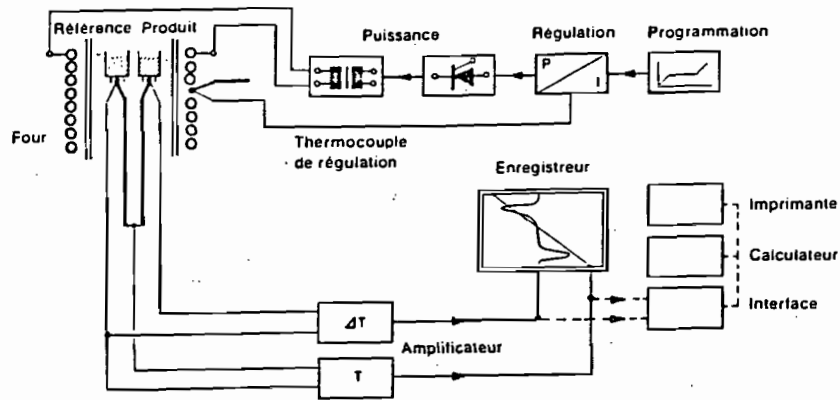
D'après terminologie ICTA (International Confederation for thermal analysis)



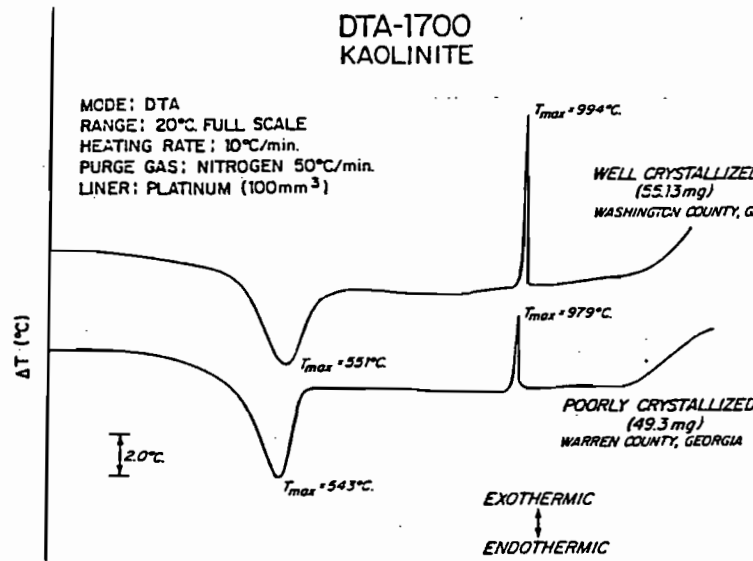
22

Figure 11-1

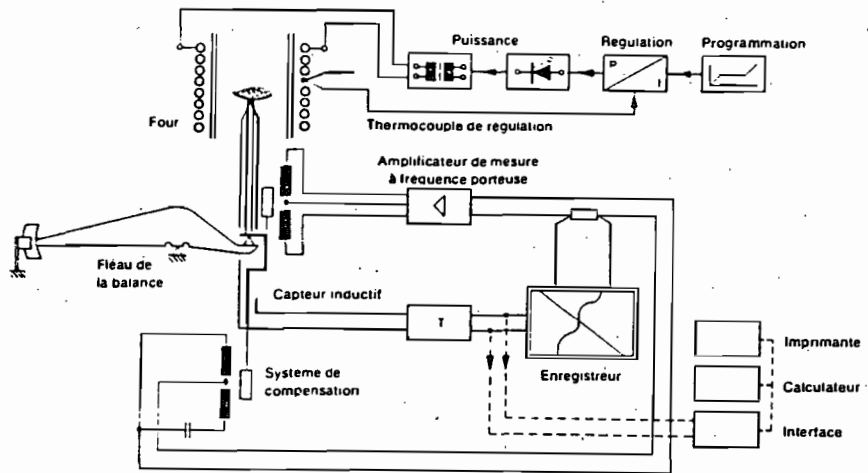
lexique:  
 Derivative = calcul mathématique  
 Différentielle = mesure variation expérimentale



Analyse thermique différentielle



23



Thermogravimétrie

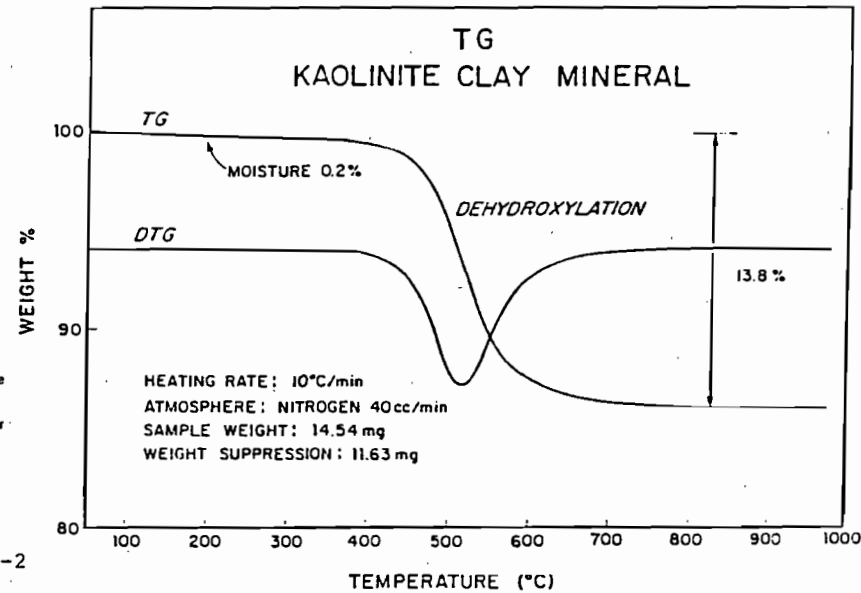


Figure 11-2

- L'ATD mesure les différences de température développées entre un étalon de référence neutre et un matériau inconnu, lorsque ces 2 échantillons sont chauffés ensemble à une vitesse de chauffage contrôlée (entre 0 et 1500°C généralement).

L'étalon de référence (standard) est une substance thermiquement inerte dans les gammes de température utilisées ( $Al_2O_3$  calcinée, kaolinite calcinée à 1000°C ...).

Les régimes de chauffage peuvent varier, mais généralement on utilise 20°C/min.

Le produit testé va se transformer sous l'effet de la chaleur alors que le standard reste "invariable".

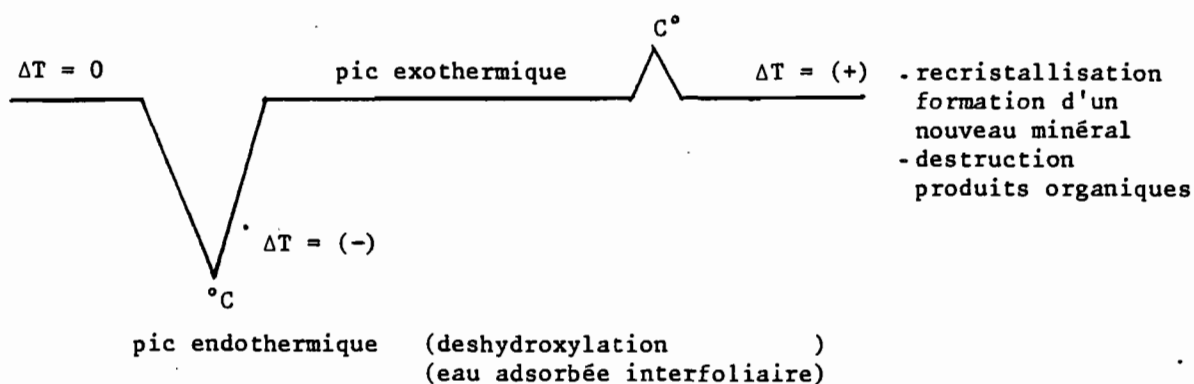
Les différences de température sont enregistrées.

Si la température du produit testé s'abaisse,  $\Delta T$  est négatif et un pic endothermique apparaît.

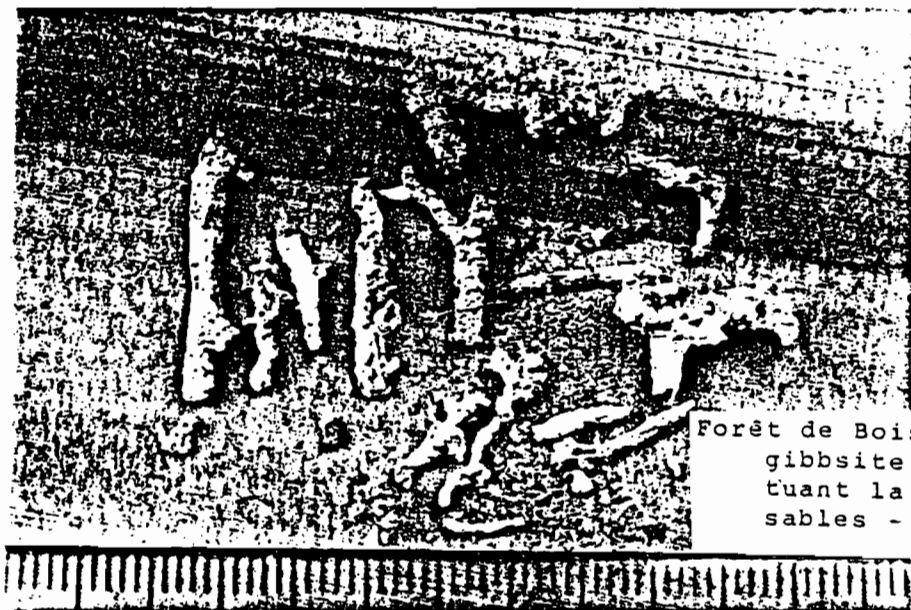
Si la température devient supérieure,  $\Delta T$  est positif et un pic exothermique est enregistré.

S'il n'y a pas de différence de température,  $\Delta T = 0$ , on a une "ligne de base".

Les pics sont spécifiques d'une réaction



Les pics sur sols entiers ont des intensités généralement basses. On travaille plutôt sur des produits extraits et enrichis (argiles).



Forêt de Bois RIANT sols à allophane gibbsite en bâtonnets constituant la majeure partie des sables - profondeur 5 mètres



## 22/- Séparation, purification et identification de la phase plasmique

Le degré d'altération pourra être estimé par la quantité d'argile, d'alumino-silicates, d'oxydes ... présents et par le degré d'attaque des minéraux primaires comme les pyroxènes, le quartz, ...

La séquence d'altération classique sera:

verres volcaniques → allophane → halloysite, 4 H<sub>2</sub>O → halloysite, 2 H<sub>2</sub>O  
feldspaths → gibbsite

La vitesse d'altération diminue avec la profondeur, mais les dépôts profonds étant généralement plus anciens, l'altération est souvent plus avancée en profondeur qu'en surface.

La gibbsite, très mobile en raison de ses complexes avec les acides fulviques, peut apparaître sous forme de concrétions blanches en profondeur et en recouvrement sur des sables et graviers dans l'ensemble du profil.

En Guadeloupe, les andosols perhydratés de la côte au vent sont riches en gibbsite, alors que les sols de la côte sous le vent, plus jeunes, ou rajeunis par les émissions récentes de la Soufrière, n'en contiennent pratiquement pas.

Les substances secondaires présentes peuvent se scinder en 2 groupes:

- les substances amorphes aux RX (d'un diamètre nettement inférieur à 3nm):
  - aluminosilicates: allophane  
imogolite  
hisingérite
  - hydroxydes Al: gels
  - hydroxydes Fe: gels
  - silice: gels, silice opaline ...
- les substances cristallines identifiables aux RX:
  - argiles: halloysite 4 et 2 H<sub>2</sub>O  
kaolinite  
smectite  
interstratifiés ...
  - oxyhydroxydes Al: gibbsite  
boehmite  
nordstrandite
  - oxyhydroxydes Fe: goethite  
hématite  
lépidocrite  
maghenite  
magnétite

Ces oxyhydroxydes présentent fréquemment des substitutions isomorphiques.

Ex: goethite → diaspore (environ 30%)

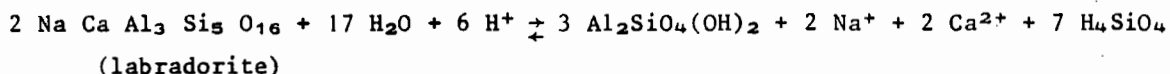
Fe + Al

Les substances "amorphes" présentent une large surface et une grande aptitude réactionnelle, une mobilité élevée qui conditionnent la dynamique du milieu. Leurs propriétés seront étudiées dans les chapitres "propriétés physiques et chimiques" des sols à allophane.

Les substances spécifiques des andosols seront seulement abordées ici, c'est-à-dire l'allophane et produits similaires (allophane like), l'imogolite, la silice opaline, l'halloysite souvent associée et quelques minéraux présents en faible quantité (gibbsite, goethite, kaolinite) seront très succinctement présentés.

221/- allophane:  $\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ou  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

- La formation de l'allophane à partir d'un feldspath (plagioclase-labradorite) pourrait s'écrire:



La réaction se déplace vers la droite en fonction du pH, de la solubilité des produits et de la vitesse de drainage.

Si le drainage est faible, la formation de l'allophane est lente.

- Ce minéral est composé par une chaîne de silice tétraédrique et une chaîne octaédrique de Al. L'organisation structurale est révélée par microscopie électronique à haute résolution, mais non par DRX, ce minéral ne présentant par cette technique aucun trait caractéristique. L'aluminium est présent en coordination IV et VI (détermination par Fluo X). Le nombre de coordination d'Al dans l'allophane est intéressant, car il peut être relié à certaines propriétés et certains processus de formation:

$\text{Al}^{\text{IV}}$  confère un caractère faiblement acide qui peut changer avec l'état d'hydratation, une acidité + élevée par séchage par suite du développement de site par changement de coordination des atomes d'Al.

L'unité d'allophane a la forme d'une sphère creuse de 35 à 55Å de  $\emptyset$ .

- Le rapport moléculaire  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  varie de 1 à 2, mais certains auteurs admettent des rapports supérieurs (jusqu'à 4 à 5) représentant des minéraux enrichis en silice.

- la surface spécifique est d'environ 1000m<sup>2</sup>/g.

- l'allophane est dissoute par NaOH 0.5N à chaud et par le réactif acide oxalique-oxalate 0.15M à pH 3.0-3.5.

L'analyse de Si et Al dissous permet par différence de déterminer semi-quantitativement l'allophane.

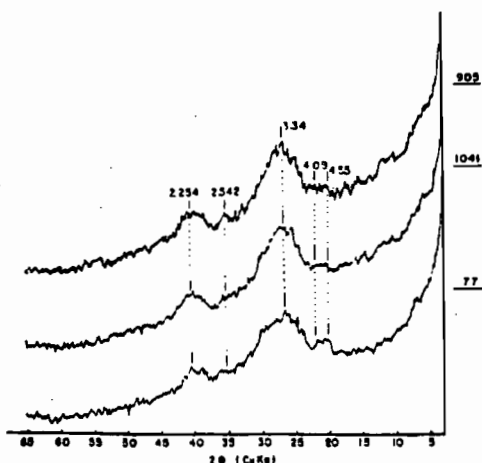
- Le spectre IR présente des bandes d'adsorption entre 2800 et 3800cm<sup>-1</sup> (déformation des groupes OH<sup>-</sup> maxi dans (3467-3461) 3440cm<sup>-1</sup>). On trouve aussi des bandes à 1620 (1635-1637) = eau

1080  
1030  
(980)

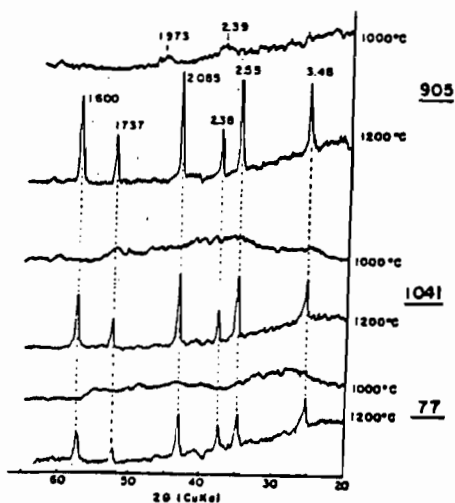
La différenciation avec l'imogolite se fait dans la zone 650-1200cm<sup>-1</sup>. On trouve aussi des bandes entre 1400 et 1800cm<sup>-1</sup> (maxi vers 1620cm<sup>-1</sup>) dues à la déformation angulaire de l'eau adsorbée et une large bande de 600 à 1300cm<sup>-1</sup> (maxi vers 1040cm<sup>-1</sup>), due aux vibrations de Si-O et Al-O et éventuellement de Si-OH et Al-OH.

La bande à 800cm<sup>-1</sup> serait caractéristique de la silice amorphe.

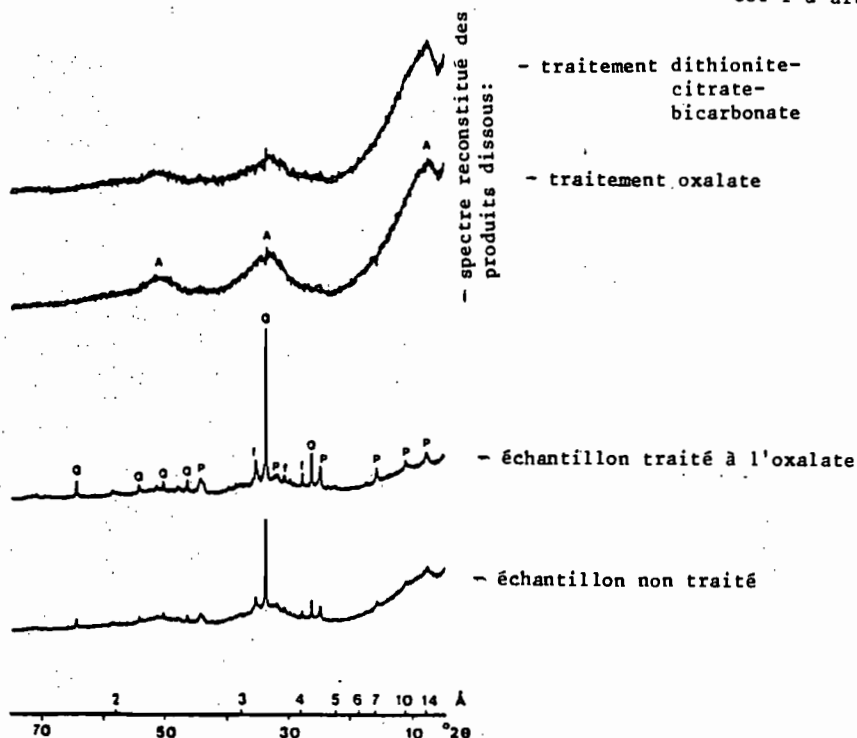
/ ALLOPHANE /



Allophane: spectre diffraction X (poudre)



Allophane - spectre diffraction X chauffé à 1000°C et 1200°C. A 1200°C, le produit formé est l' $\alpha$ -alumine



Allophane - spectre DRX d'un haplaquept contenant de l'allophane (proto-imogolite).  
 DXRD. Le spectre de l'échantillon non traité montre la présence de quartz (Q), de feldspath (F) et de phyllosilicate (P). Les bandes larges à 3.40 et 2.25 et la montée de la base aux petits angles semblent indiquer la présence discrète d'allophane. Le traitement à l'oxalate réduit la montée aux petits angles et l'intensité des bandes 3.40 et 2.25, mais augmente l'intensité du quartz, feldspath et des phyllosilicates. Par diffraction de RX différentielle assistée par ordinateur, on peut, grâce à un logiciel adapté, soustraire d'un diagramme obtenu sur un échantillon non traité le diagramme de l'échantillon duquel tout ou partie d'un composé minéral a été dissous et ainsi reconstituer le spectre propre à l'élément dissous. On peut aussi comparer l'efficacité et la spécificité de 2 méthodes d'extraction oxalate et dithionite-citrate-bicarbonate. Ici, les 2 spectres montrent bien un pic large à 15Å environ, mais l'échantillon traité par dithionite-citrate-bicarbonate affiche des pics à 3.40 et 2.25 plus faibles que l'échantillon traité à l'oxalate. Ceci indique que les 2 produits solubilisent l'allophane, mais que DCB est moins effectif que l'oxalate. L'intégration des surfaces des pics le prouve.

Tableau 12

Allophane

Elemento	1 Kanumatsuchi	2 Imaichi	3 Chitose	4 Osorno	5 Birisito
SiO <sub>2</sub>	33.83	25.61	25.79	29.39	25.38
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	34.36	27.28	26.69	32.72	36.06
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.23	9.53	8.93	6.72	9.78
TiO <sub>2</sub>	0.36	1.35	1.16	1.13	2.10
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>				0.36	0.15
CaO	0.11	0.17	0.77	0.34	1.40
MgO	0.34	0.39	0.55	0.45	0.25
K <sub>2</sub> O	0.10	0.05	0.14	0.13	0.26
Na <sub>2</sub> O	0.15	0.13	0.16	0.63	0.61
H <sub>2</sub> O(+)	28.01	24.66	18.92	12.56	8.48
H <sub>2</sub> O(-)		11.04	16.91	16.07	15.30
Total	99.51	100.21	100.02	100.14	99.77

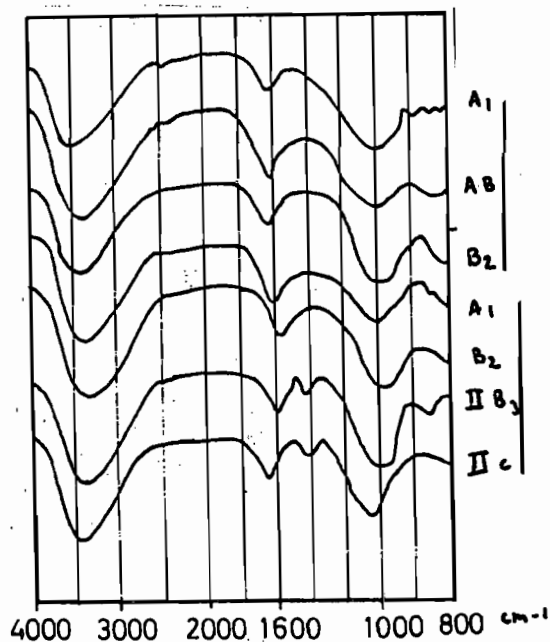
SiO <sub>2</sub>	1.67	1.60	1.64	1.56	1.19
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>					
H <sub>2</sub> O(+)		2.29	3.58	2.78	3.40
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>					

Exemples analyses chimiques des allophanes -

1-2-3- sols à allophane Japon

4- sols à allophane Osorno (Chili)

5- sols à allophane Meseta Central (Costa-Rica)



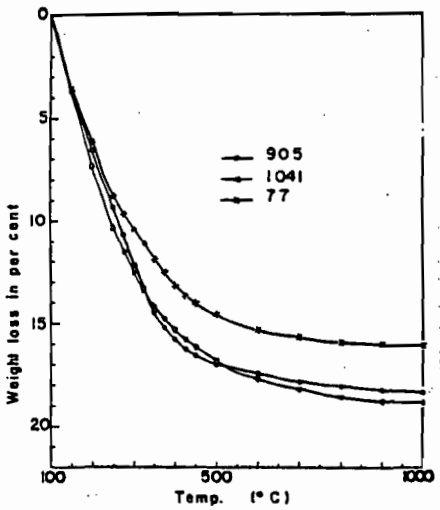
- spectre typic dystrandepit dérivé de cendres andésitiques Osorno-Chili

- spectre vitrandepit dérivé de lave et cendres andésitiques (Costa-Rica)

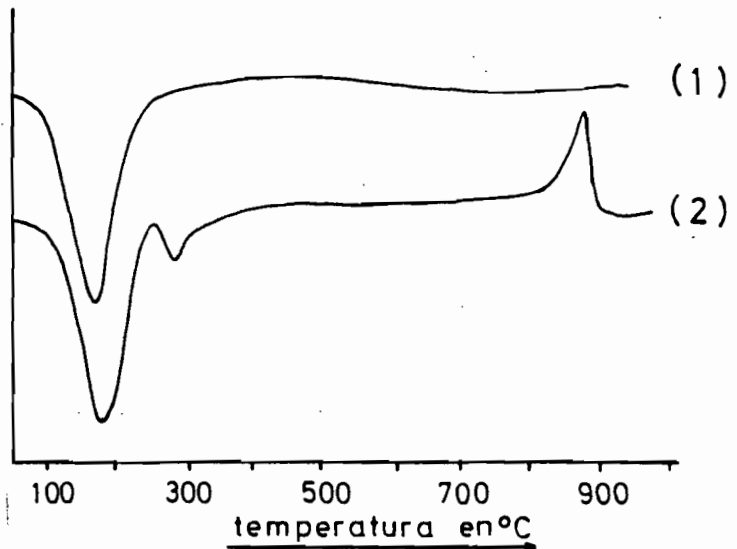
Allophane - spectre Infra-Rouge -

Tableau 13

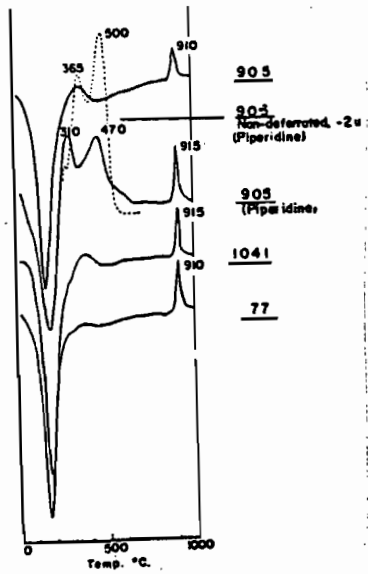
/ Allophane /



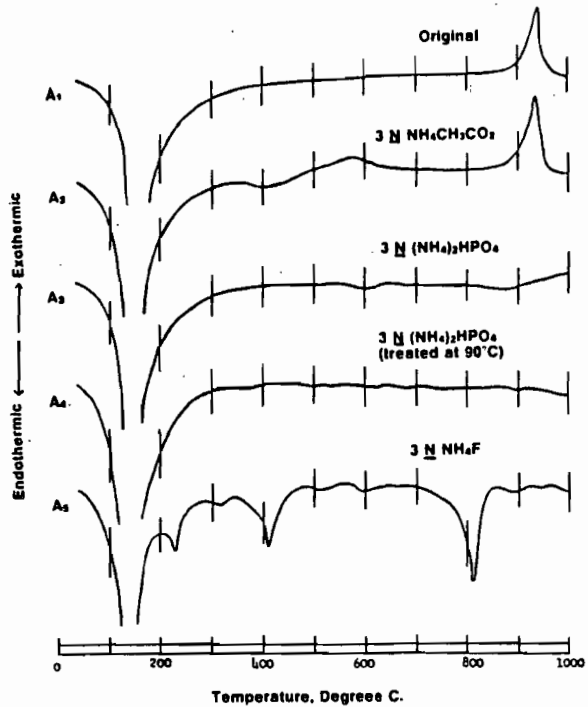
- Courbe de deshydratation d'allophane purifié par centrifugation



- Diagramme ATD de l'allophane  
 1)- argile extraite d'un Umbric vitrandept (Costa-Rica)  
 2)- argile extraite d'un typic dystrandept (Chili)

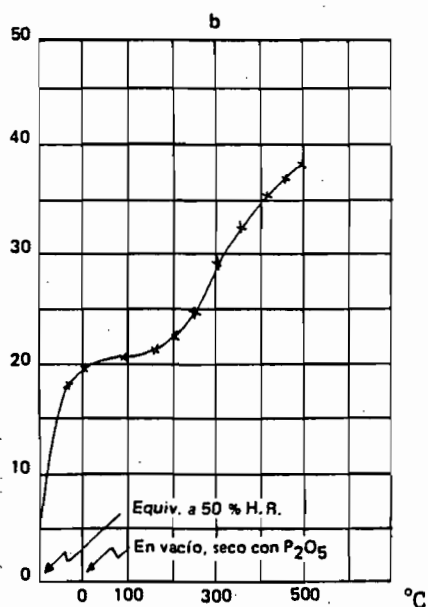
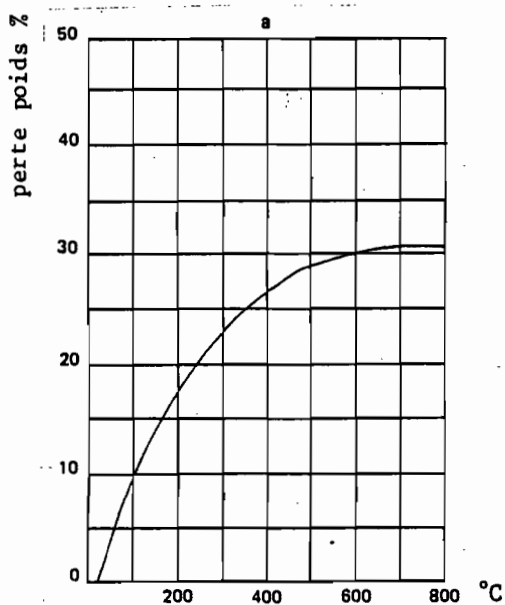


- Diagramme ATD allophane purifié par centrifugation

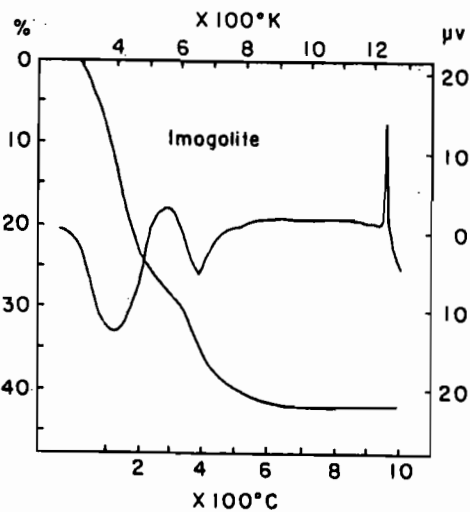
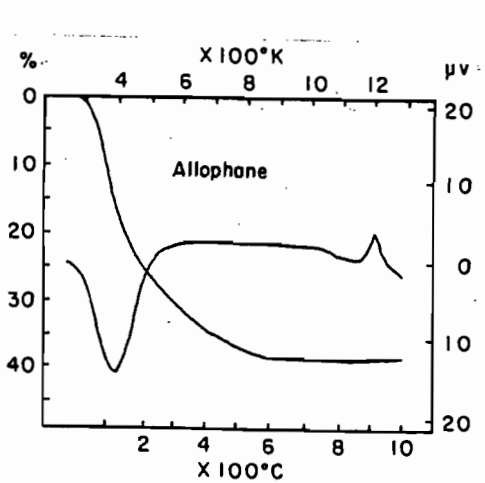


- Allophane: modification des diagrammes ATD par traitements par sels de  $NH_4$  traitements chimiques préalables

### Comparaison allophane-imogolite

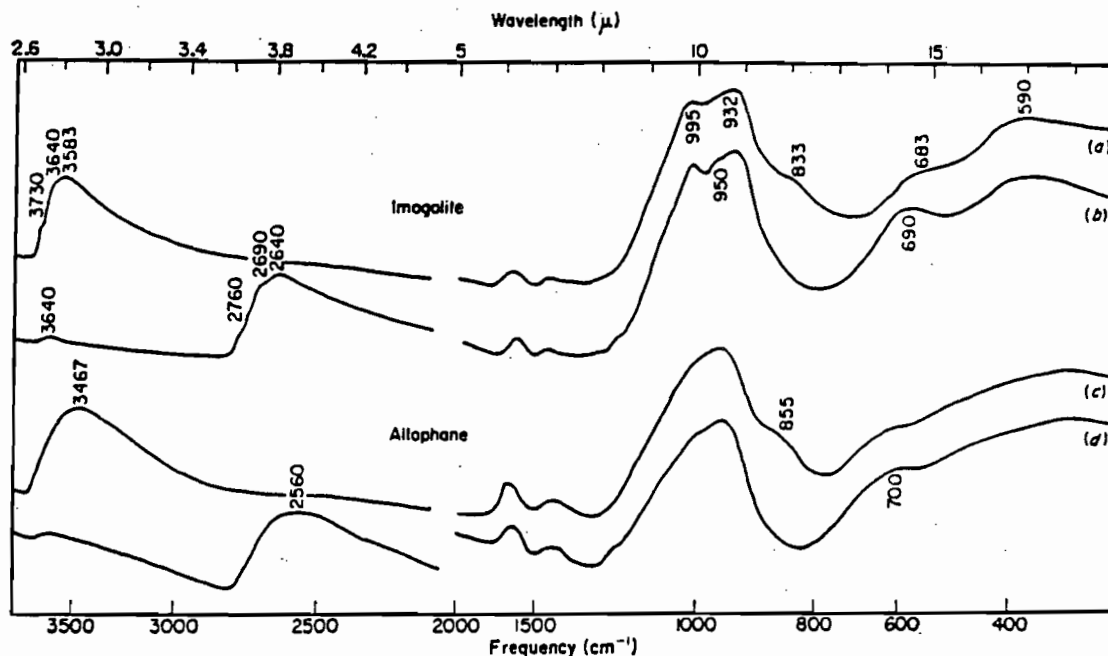
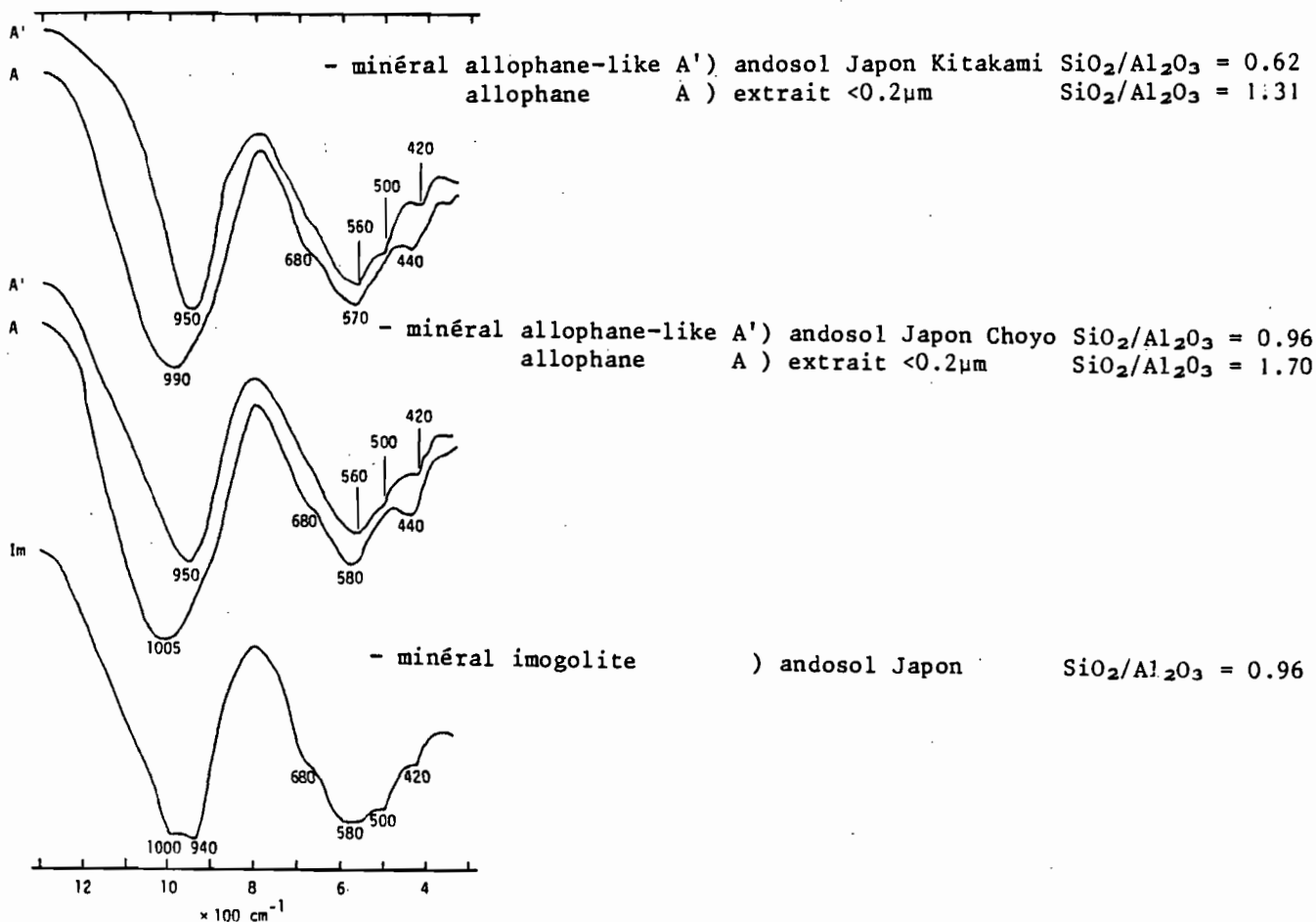


- comparaison de courbes de deshydratation TG  
 a)- allophane extraite d'un dystrandept du Chili  
 b)- imogolite extraite andosol du Japon



- Comparaison des courbes de DTA et TG (chauffage 20°C/min.  
 -allophane andosol du Japon extraite <0.2μm  
 $SiO_2/Al_2O_3 = 1.77$   
 - imogolite andosol du Japon  
 $SiO_2/Al_2O_3 = 1.02$

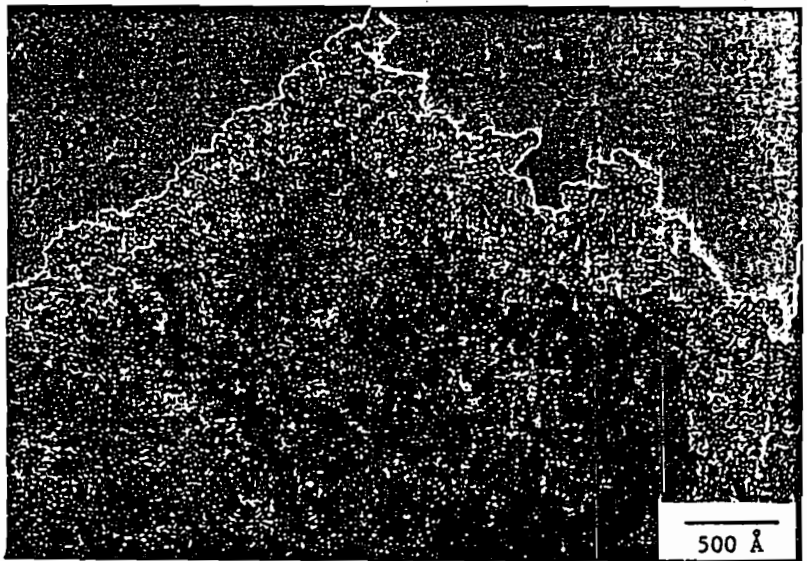
Comparaison des spectres IR allophane-imogolite



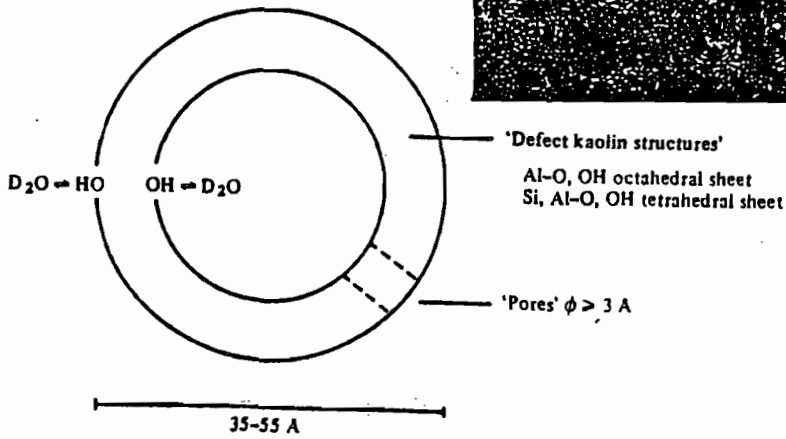
Comparaison spectres d'adsorption IR imogolite et allophane andosol Japon <2 $\mu m$  après traitement dithionite-citrate

- a)- imogolite non traitée (OH)
- b)- imogolite deutérée (OD)
- c)- allophane non traité (OH)
- d)- allophane deutérée (OD)

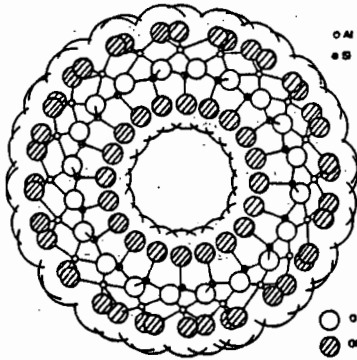
Tableau 16



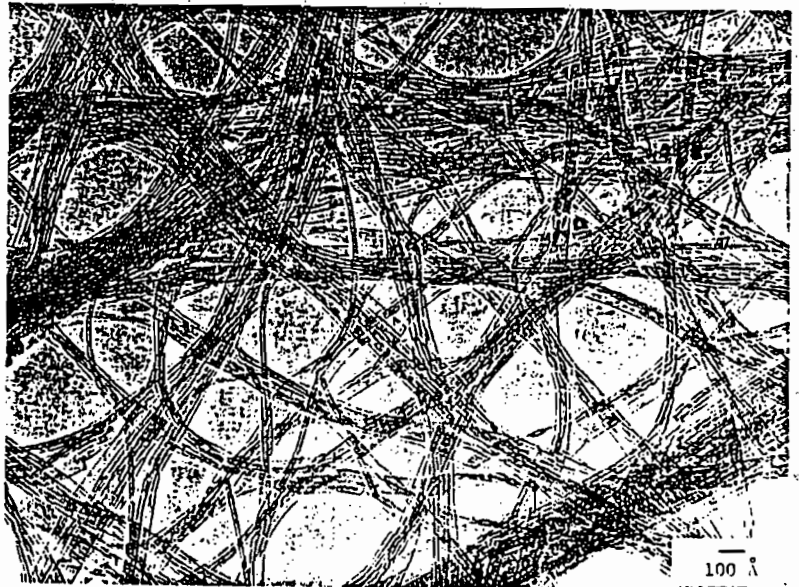
allophane.



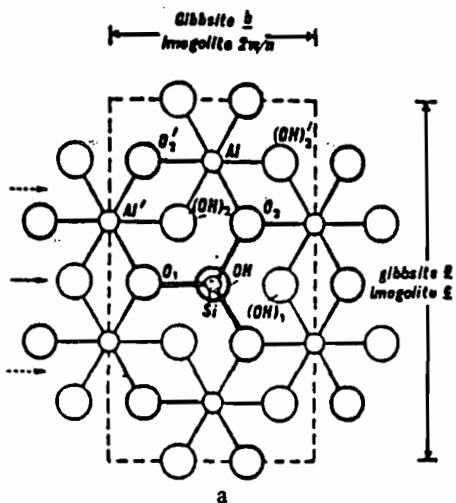
allophane spherule.



Coupe transversale tube imogolite  
Brown et al. (1978)



imogolite.



structure unit of imogolite



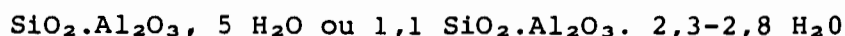
222/- Allophane like -

- Ces constituants sont dissous par le réactif dithionite-citrate et le carbonate de sodium à 2%.

- Le spectre IR est très proche de celui de l'allophane et de l'imogolite.

- L'activité de l'aluminium est plus élevée et le rapport  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  plus bas que l'allophane.

223/- Imogolite -



Ce minéral révèle une organisation structurale en longues fibres creuses de 10 à 30nm de  $\varnothing$  et de quelques  $\mu\text{m}$  de longueur (tube creux de 10 à 20 Å de  $\varnothing$  intérieur).

Par DRX, on note une légère cristallinité (bandes de diffraction larges mais intenses).

La surface externe est composée de matériaux de type gibbsite et la surface interne de tétraèdres de Si.

Al dans la couche externe est en coordination octaédrique ( $\text{Al}^{\text{VI}}$ ) et on trouve des liaisons Si-O-Al.

Les liaisons Si-O-Si (siloxane) connectant les tétraèdres de Si entre eux n'existeraient pas dans l'imogolite, les tétraèdres apparaissant donc comme des unités isolées.

L'imogolite peut être considérée dans certains cas comme une phase intermédiaire dans la séquence d'altération. Elle peut apparaître sous forme de mince film blanc couvrant la surface de grains ou remplissant des interstices (visible sur le terrain).

L'imogolite se forme lorsqu'il y a désilification (lessivage interne) (mais s'il y a un fort lessivage, on trouve de la gibbsite).

La densité est de 2.6 à 2.75 g/cm<sup>3</sup>.

La surface spécifique est de 1000 m<sup>2</sup>/g environ.

- L'imogolite est dissoute par NaOH 0.5N et l'oxalate-acide oxalique.

224/- Silice opaline -  $\text{SiO}_2, n\text{H}_2\text{O}$

La silice amorphe existe sous forme de très minces particules de 0.2 à 5  $\mu\text{m}$  environ sans structure apparente.

La silice opaline est soluble dans NaOH 0.5M, mais n'est pas soluble dans l'oxalate-acide oxalique.

Son spectre IR est caractéristique et différencié.

La silice opaline peut se former lorsque l'activité de l'aluminium (Al libéré par altération) est freinée par la formation de complexes avec la M.O. près de la surface (les acides humiques dominant les fulviques).

La silice opaline ne donne pas de spectre DRX, si ce n'est quelques bandes diffuses autour de 4 et 9-10 Å. La présence de quartz est signalée par un pic à 3.35 Å. Eventuellement, la cristobalite peut être présente.

225/- Halloysite -

Cette argile bien que n'étant pas spécifique des andosols est très souvent rencontrée avec l'allophane dans les sols d'âge pédogénétique relativement élevé.

On la trouve sous ses formes 2 et 4 H<sub>2</sub>O.

Elle se présente au MET sous forme de bâtonnets ou de particules sphériques composés de bandes concentriques (feuilletts halloysite) de  $\varnothing$  0.04 à 1  $\mu\text{m}$ .

226/- Autres minéraux -

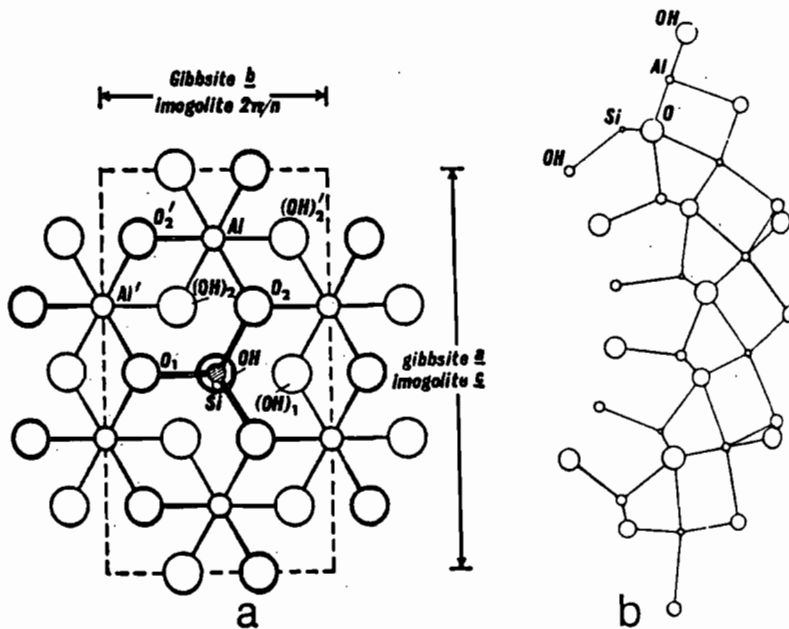
La montmorillonite se forme dans un milieu humide ou légèrement réducteur, caractérisé par le haut rapport Si/Al, la présence de cations en quantité suffisante et une faible concentration en H<sup>+</sup>. La kaolinite, la chlorite peuvent être aussi observées en faible quantité. Des interstratifiés vermiculite-chlorite ou smectites ont été signalés ...

Imogolite

25-1493

25-1494

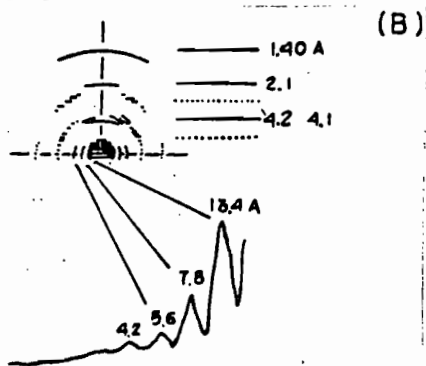
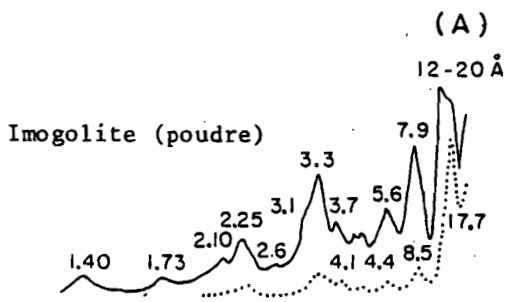
d	21.0	4.12	1.40	21.0	$Al_4Si_3O_7(OH)_{10} \cdot nH_2O$ (?)	○
I/I <sub>1</sub>	100	100	100	100	Aluminum Silicate Hydroxide Hydrate	Imogolite
Rad.	λ	Filter	Electron			
Cut off	I/I <sub>1</sub>	Visual	Dia-Diffraction			
Ref. Russell et al., Clay Minerals, 8 87-99 (1969)						
Sys.			S.G.			
a <sub>0</sub>	b <sub>0</sub> 23.0	c <sub>0</sub> 8.4	A	C 0.3652		
α	β	γ	Z	Dx		
Ref. Ibid.						
εα	n ω β	ε γ	Sign			
2V	D	mp	Color			
Ref.						
<p>0 assigned because electron diffraction data only. (Ed.)                  Specimen from volcanic soil, Uemura, Kumamoto, Japan.                  Preferred orientation may affect intensities.</p>						
			d Å	I/I <sub>1</sub>	hkl	d Å
			21.0	100b	010	
			11.7	80b	020	
			7.8	80b	030	
			5.7	40d	040	
			4.12	100	002	
			3.75	80b	032	
			3.33	40d	-	
			2.32	80b	-	
			2.11	40	004	
			1.40	100	006	



Structure unité imogolite comparée à celle de la gibbsite (b)  
(Cradwick 1972)

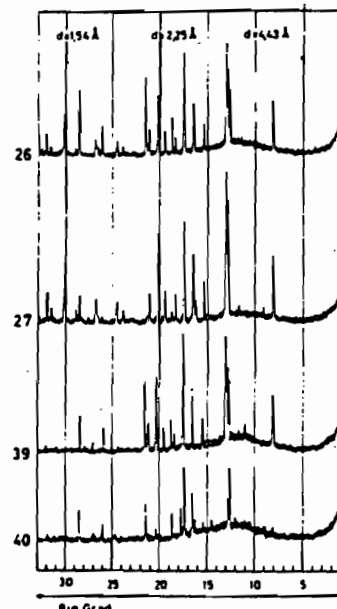
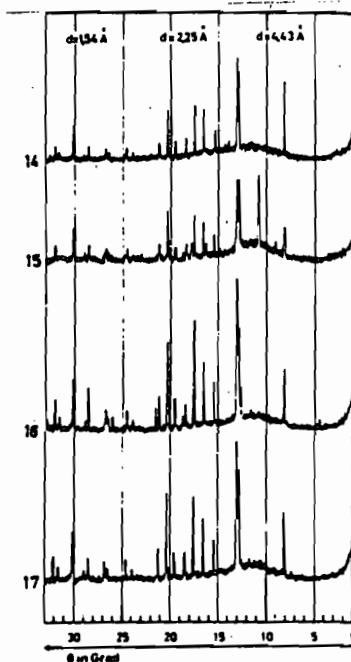
Tableau 18

/ Imogolite /



Imogolite a)- diagramme de diffraction X après traitement dithionite-citrate et  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  à 2Z. En pointillé diagramme du même échant. chauffé à 300°C.

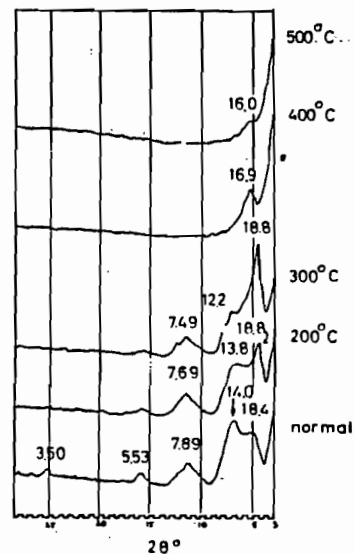
b)- diffraction d'électrons sur le même échantillon.



- Effet chauffage à 1200°C de l'imogolite sur les spectres DRX

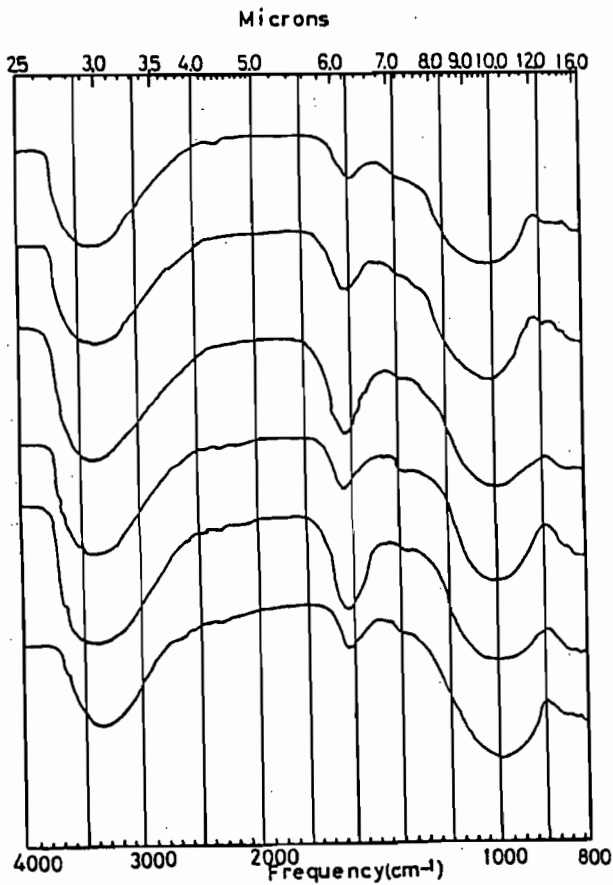
typic dystrandept (14-17) Osorno (Chili) ) couches andésitiques  
 hydric dystrandept (26-27) Osorno (Chili) ) basaltiques

andosol (n°39) Japon ) cendres andésitiques  
 andosol (n°40) Japon )

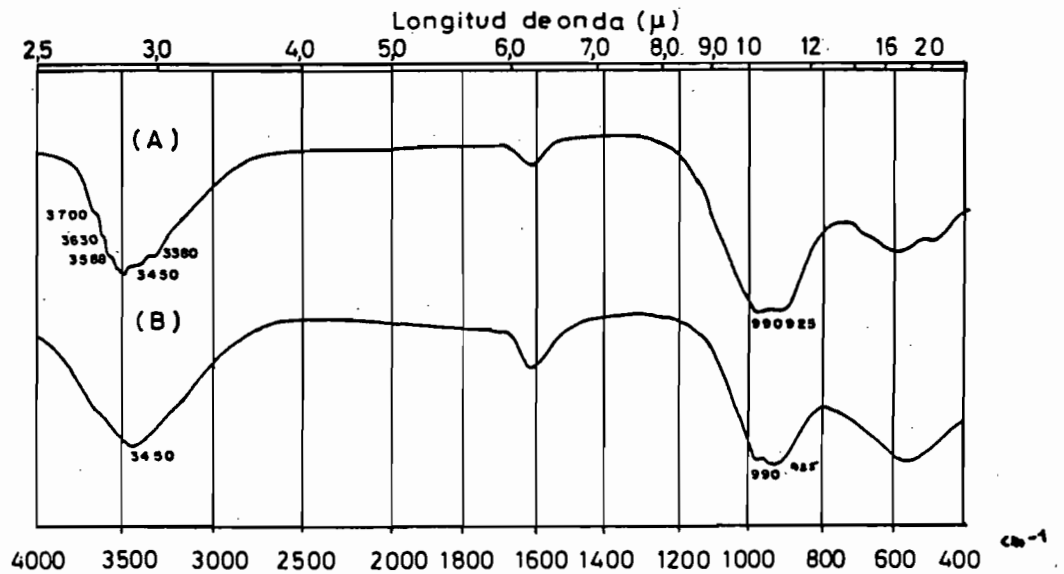


- effet de la température sur les spectres DRX imogolite andosols sur ponces Llanquihue (Chili)

/ Imogolite /



spectre IR sur éch.  
enrichi <0.2 $\mu$

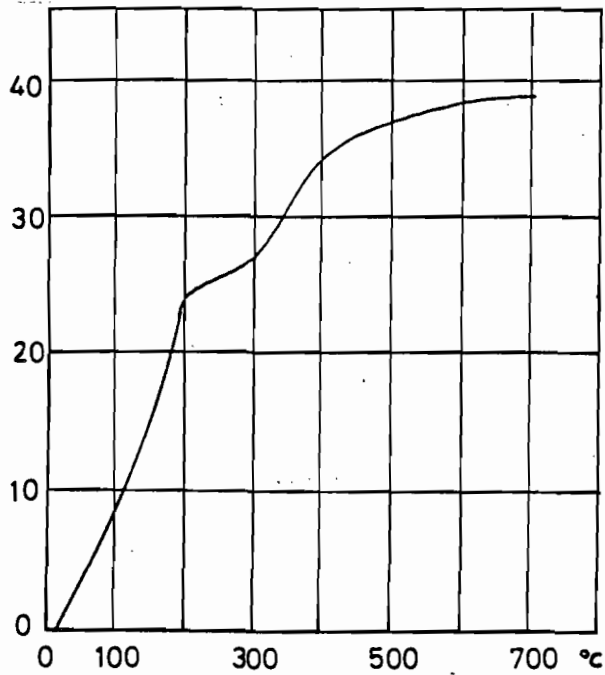


Imogolite - spectre IR sur argile <0.2 $\mu$   
après traitement dithionite-citrate  
et ultra-sons

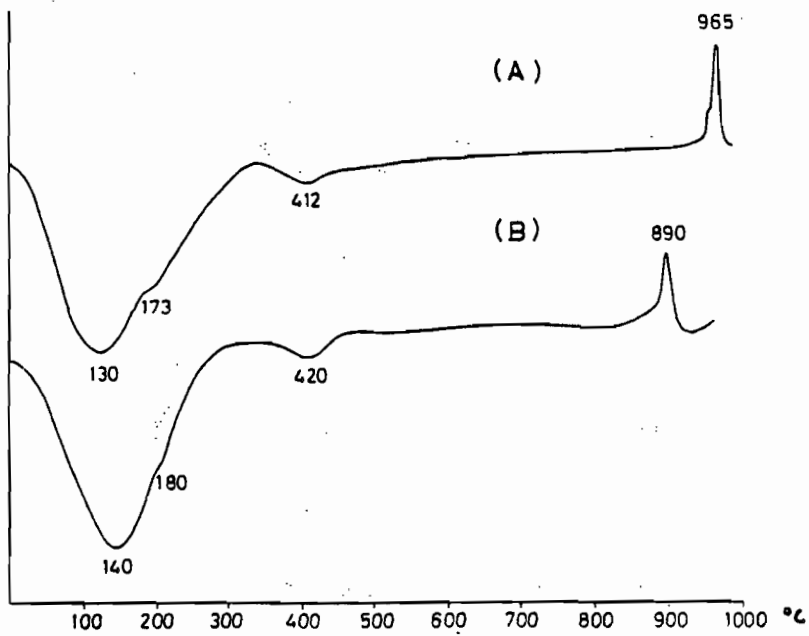
- a)- typic dystrandept avec gibbsite  
(Osorno - Chili)
- b)- hydric dystrandept  
(Osorno-Chili)

Tableau 20

Imogolite



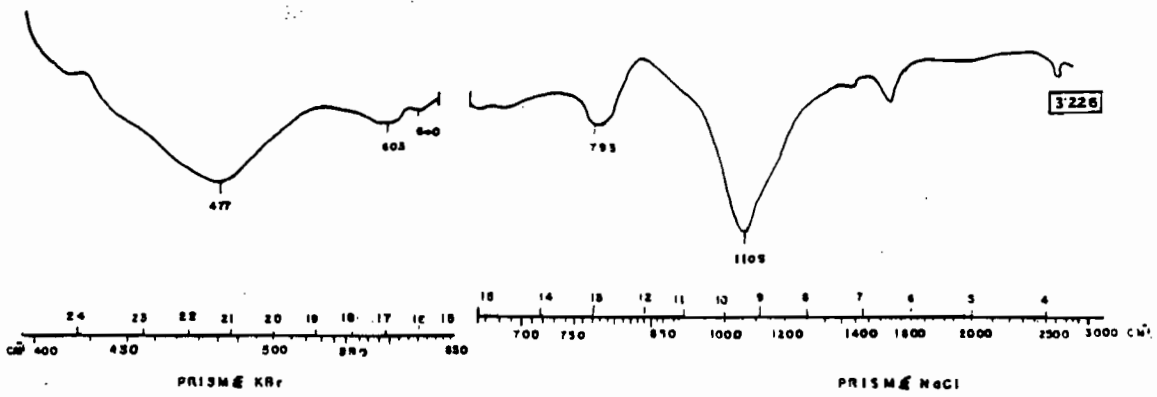
T.G. -  
 courbe de deshydratation  
 de l'imogolite extraite  
 de ponce altérée.  
 Iwate (Japon)



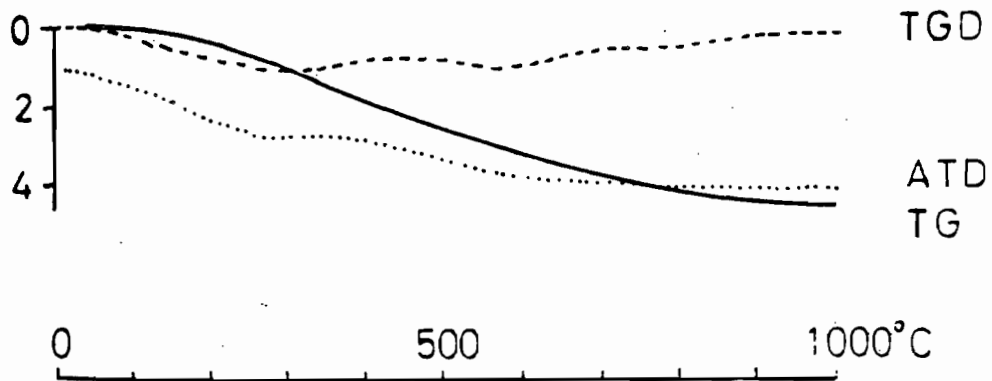
ATD -  
 courbe imogolite  
 a)- Llanquihue (Chili)  
 b)- Iwate (Japon)

Tableau 21

/ Silice opaline /

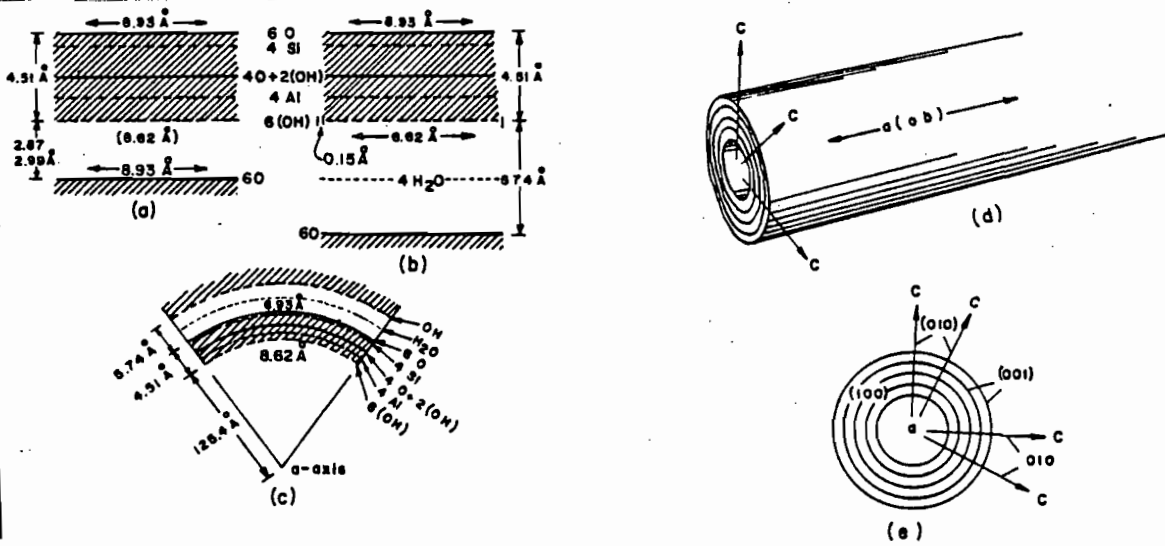


spectre IR de la silice opaline  
(pastillage KBr)



ATD, TG et TGD de la silice opaline

/ Halloysite /



- a)- structure composé de l'halloysite, 4H<sub>2</sub>O et de la kaolinite
- b)-
- c)- disposition des plans atomiques et incurvation de la coupe structurale de l'halloysite.
- d)- morphologie halloysite tubulaire.
- e)- section de tube montrant les axes cristallographiques et les plans.

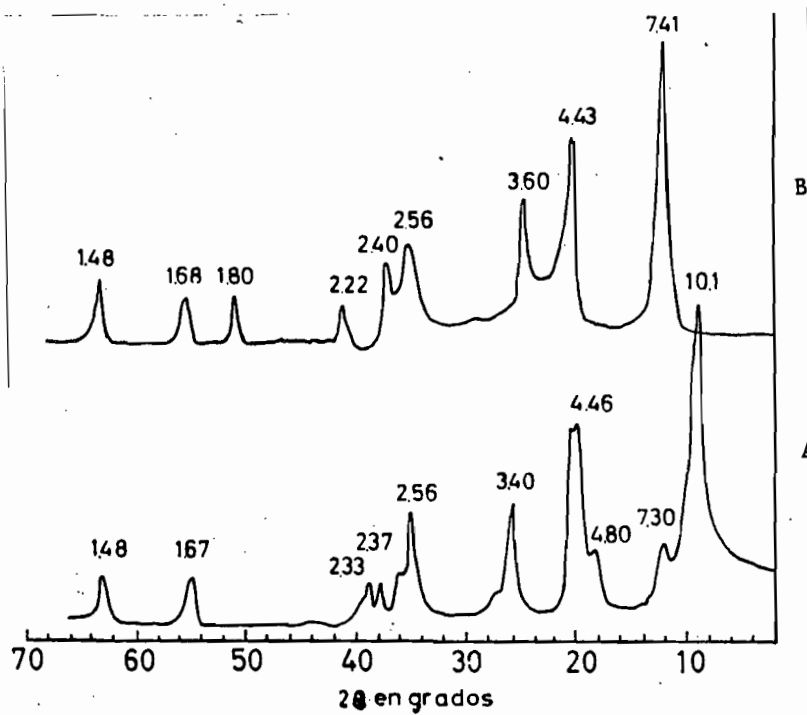


Diagramme de DRX (poudre)

- a)- halloysite, 4H<sub>2</sub>O (présence montmorillonite et gibbsite).
- b)- halloysite, 2H<sub>2</sub>O

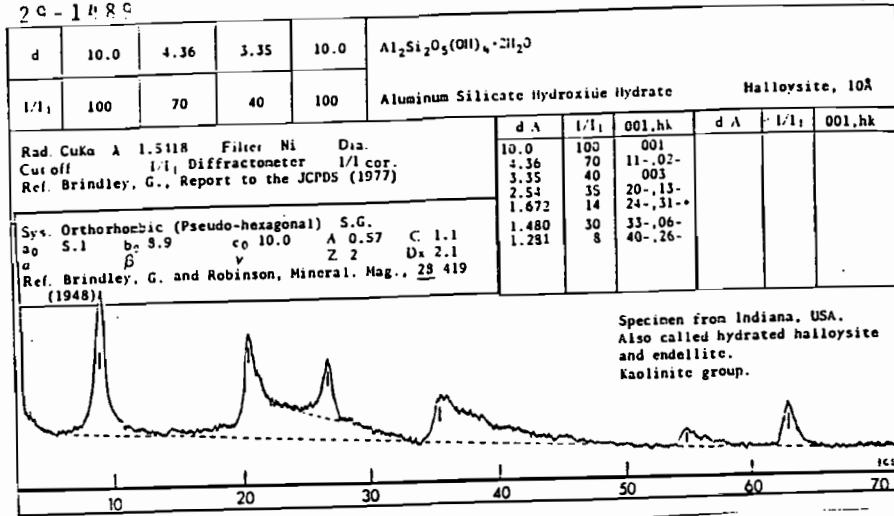
Tableau 23



/ Halloysite /

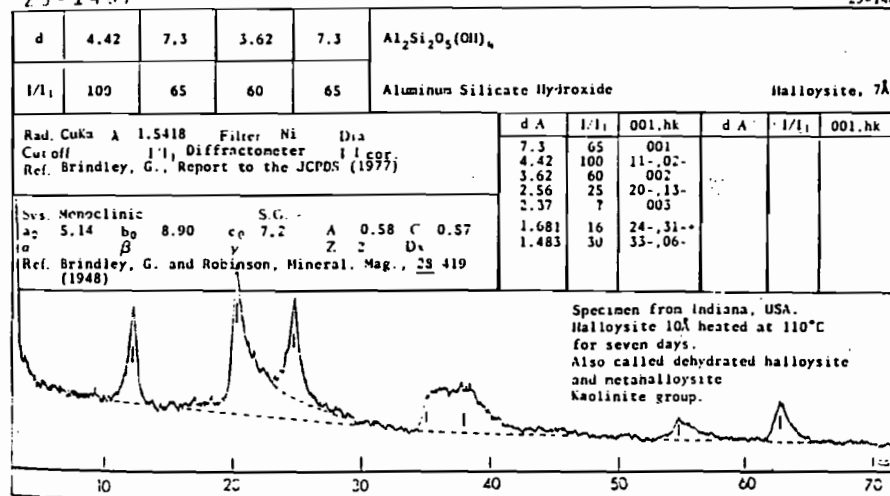
29-1486

29-1490



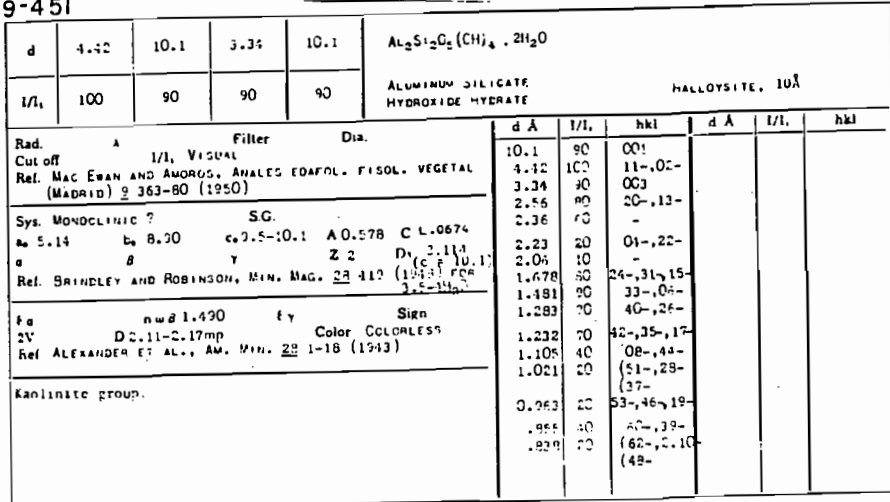
29-1487

29-1489



41

9-451



9-453

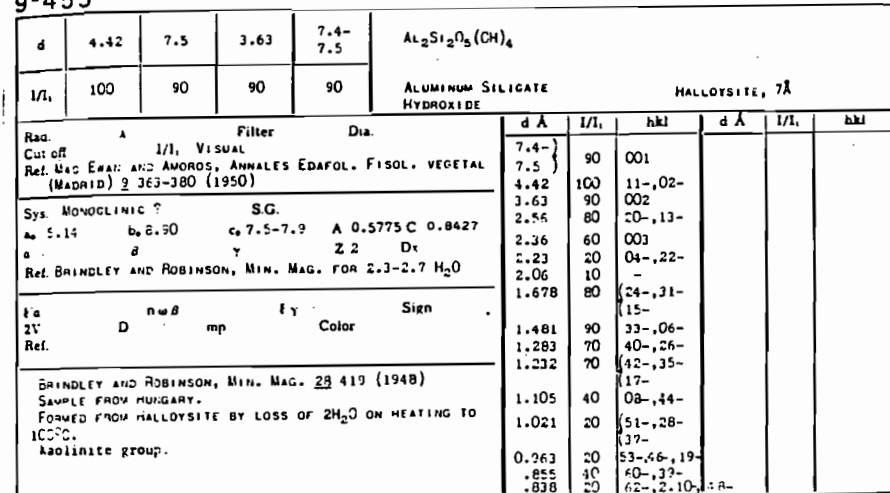


Tableau 24

/ Halloysite /

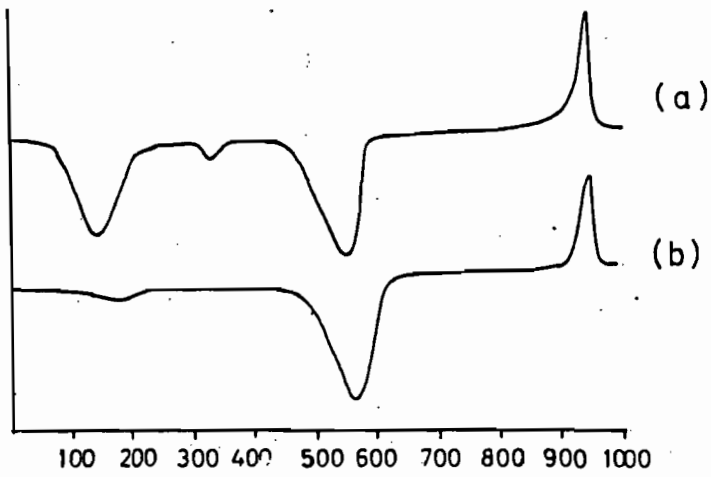
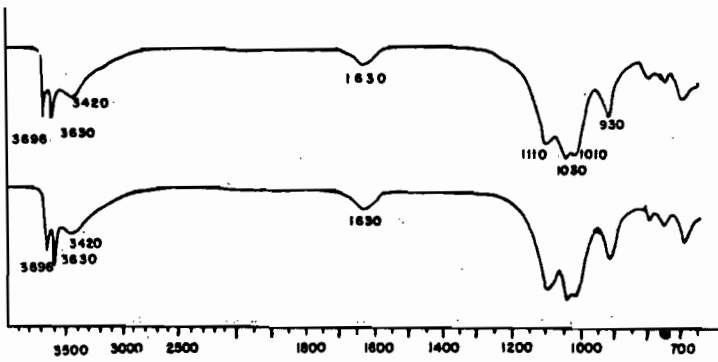


Diagramme ATD (chauffage 10°C/min.)  
a)- halloysite, 4H<sub>2</sub>O  
b)- halloysite, 2H<sub>2</sub>O



Spectre IR  
a)- halloysite, 2H<sub>2</sub>O  
b)- halloysite, 4H<sub>2</sub>O

/ Halloysite /



batonnets halloysite

halloysite glomérulaire



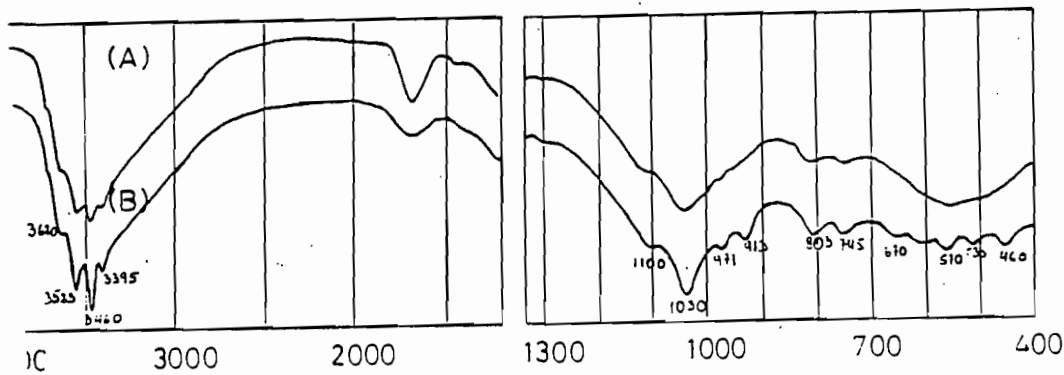
/ Gibbsite /

Gibbsite DRX

7-324

d Å	I/I <sub>1</sub>	hkl
4.85	320	002
4.37	50	110
4.32	25	200
3.306	16	112
3.187	12	112
3.112	8	103
2.454	25	021
2.420	20	004
2.388	25	311
2.285	6	312
2.244	10	022, 213
2.168	8	312
2.085	2	114
2.043	18	313
1.993	12	023
1.960	2	123
1.921	12	411
1.799	14	314
1.750	16	024
1.689	14	314
1.654	4	224
1.638	2	421
1.593	4	224, 511
1.584	2	422, 512
1.573	4	230, 503
1.555	2	404
1.551	2	231
1.486	2	
1.477	2	
1.457	10	
1.441	6	
1.409	6	

d	4.85	4.37	4.32	4.85	AL(OH) <sub>3</sub>	★					
I/I <sub>1</sub>	320	50	25	320	ALUMINUM HYDROXIDE	GIBBSITE					
Rad. CuKα	λ 1.542	Filter Ni	Dia.		d Å	I/I <sub>1</sub>	hkl	d Å	I/I <sub>1</sub>	hkl	
Cur off	I/I <sub>1</sub> DIFFRACTOMETER				4.85	320	002	1.654	4	224	
Ref.	GILLERY, MIN. IND., PENNSYLVANIA STATE UNIVERSITY, UNIVERSITY PARK, PA.				4.37	50	110	1.638	2	421	
Sys.	MONOCLINIC	S.G.	P2 <sub>1</sub> /n (14)		4.32	25	200	1.593	4	224, 511	
a	8.659	b	5.077	c	9.703	A	1.706	C	1.911	422, 512	
β	94°12'	γ		Z	8	D <sub>x</sub>	2.435			230, 503	
Ref.	IBID.				3.306	16	112	1.584	2	404	
					3.187	12	112	1.573	4	231	
					3.112	8	103	1.555	2		
					2.454	25	021	1.551	2		
					2.420	20	004	1.486	2		
					2.388	25	311	1.477	2		
					2.285	6	312	1.457	10		
					2.244	10	022, 213	1.441	6		
					2.168	8	312	1.409	6		
					2.085	2	114	1.398	6		
					2.043	18	313	1.380	2		
					1.993	12	023	1.361	4		
					1.960	2	123	1.340	2		
					1.921	12	411	1.330	2		
					1.799	14	314	1.320	4		
					1.750	16	024	1.316	2		
					1.637	14	311	1.211	2		



Gibbsite - spectre d'adsorption IR (cm<sup>-1</sup>)  
 a)- hydrandsept (sud Chili)  
 b) gibbsite bien cristallisée (Brésil)

Goethite,  $\alpha$ -FeOOH.

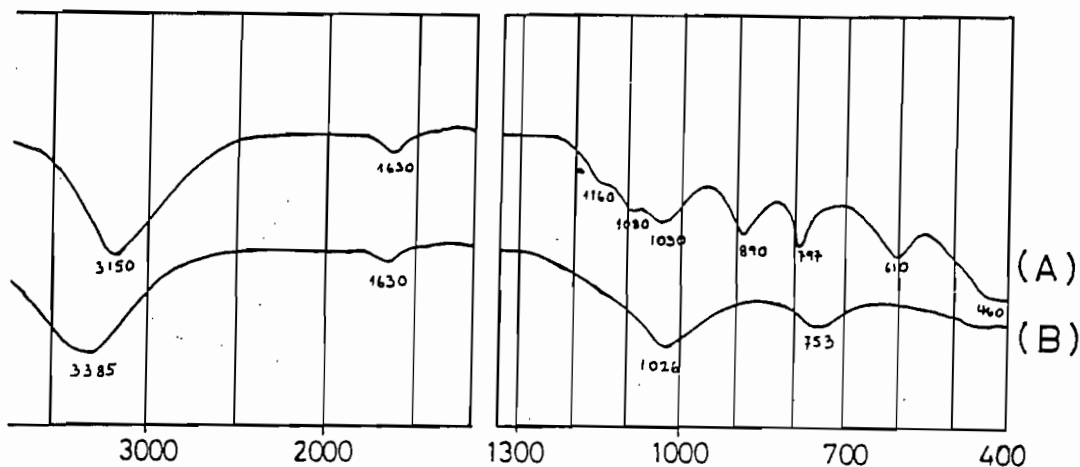
/ Goethite /

d	l	hkl
4.976	12	020
4.179	100	110
3.380	10	120
2.692	45	130
2.582	23	021
2.526	6	101
2.488	16	040
2.448	80	111
2.303	3	200
2.252	13	121
2.243	3	210
2.189	20	140
2.090	1	220
2.010	4	131
1.9205	8	041
1.8010	12	211
1.7726	3	141
1.7186	40	221
1.6899	12	240
1.6587	4	060
1.6032	9	231
1.5634	27	151
1.5105	12	002
1.5058	5	250
1.4748	4	241
1.4668	6	320
1.4539	12	061
1.4206	7	112
1.3931	5	330
1.3790	1	122
1.3685	5	301
1.3585	7	170
1.3557	2	311
1.3458	3	260
1.3195	2	321
1.3173	9	132
1.2912	4	042
1.2651	3	331
1.2630	1	202
1.2529	1	212
1.2432	3	142
1.1991	4	341

29-713

29-712

d	4.18	2.45	2.69	4.98	$n$ -FeO(III)	Goethite					
l/l <sub>1</sub>	100	50	35	12	Iron Oxide Hydroxide	Goethite					
d Å	l/l <sub>1</sub>	hkl	d Å	l/l <sub>1</sub>	hkl	d Å	l/l <sub>1</sub>	hkl	d Å	l/l <sub>1</sub>	hkl
4.98	12	020	1.5637	10	151	4.183	100	110	1.5614	8	160
3.383	10	120	1.5091	8	002, 250	2.693	35	130	1.4675	2	320
2.583	12	021	1.4541	5	061	2.527	4	101	1.4207	2	112
2.489	10	040	1.3936	5	330	2.489	10	040	1.3936	5	330
2.303	1	200	1.3694	2	301	2.303	1	200	1.3694	2	301
2.253	14	121	1.3459	3	170	2.253	14	121	1.3459	3	170
2.190	18	140	1.3173	3	132	2.190	18	140	1.3173	3	132
2.089	1	220	1.2921	<1	042	2.089	1	220	1.2921	<1	042
2.011	2	131	1.2654	1	331	2.011	2	131	1.2654	1	331
1.920	5	041	1.2437	1	142	1.920	5	041	1.2437	1	142
1.802	6	211	1.1994	1	341	1.802	6	211	1.1994	1	341
1.7723	1	141	1.1506	1	081	1.7723	1	141	1.1506	1	081
1.7192	20	221	1.1445	1	410	1.7192	20	221	1.1445	1	410
1.6906	6	240	1.1263	1	242	1.6906	6	240	1.1263	1	242
1.6593	3	060				1.6593	3	060			
1.6037	4	231				1.6037	4	231			



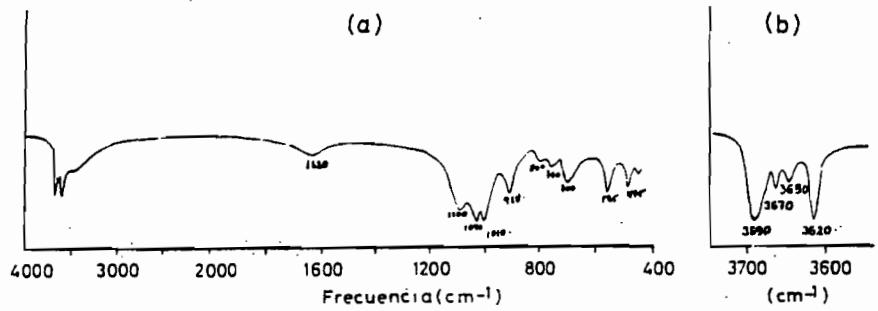
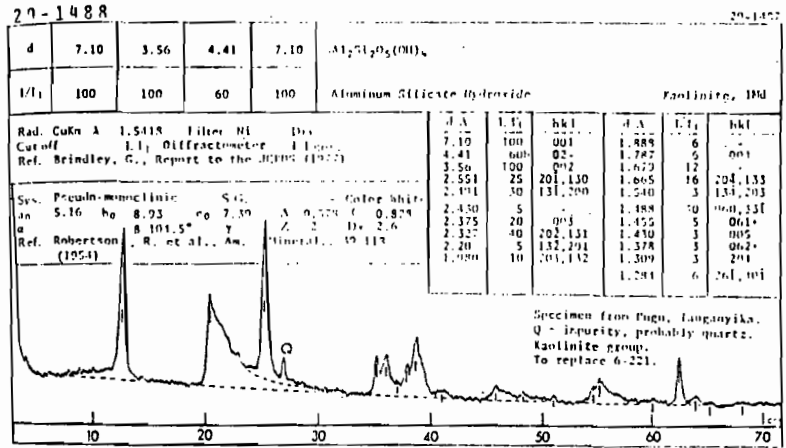
spectre IR de la goethite (A)  
et de la lépidocrocite (B) FeO(OH)

Tableau 28

Kaolinite DRX

/ Kaolinite /

d (Å)	I	d (Calc.)	hkl
7.16	10+	7.15	001
4.46	4	4.469	020
4.36	5	4.370	110
		4.332	110
4.18	5	4.172	111
4.13	3	4.125	111
3.845	4	3.849	021
3.741	2	3.736	021
3.573	10+	3.573	002
		3.423	111
3.372	4	3.370	111
3.144	3	3.148	112
3.097	3	3.098	112
		2.838	022
2.753	3	2.748	022
		2.566	130
2.558	6	2.563	201
		2.548	130
2.526	4	2.530	131
		2.520	112
2.491	8	2.500	131
		2.490	200
2.379	6	2.483	112
		2.383	003
2.338	9	2.342	202
		2.341	131
		2.335	113
2.288	8	2.301	131
		2.288	131
2.247	2	2.248	132
		2.234	040
2.186	3	2.182	270+
2.131	3	2.130	023+
2.061	2	2.063	222+
1.989	6	1.994	203
		1.989	132
1.939	4	1.936	132+
1.896	3	1.897	133+
1.869	2	1.869	042
		1.845	133
1.839	4	1.836	202
		1.835	223
1.809	2	1.810	114+
1.781	4	1.786	004
1.707	2	1.711	232
1.685	2	1.687	241
		1.666	201+
1.662	7	1.662	133+
1.619	6	1.617	133+
1.584	4	1.587	134+
1.542	5B	1.542	134+
		1.490	060
1.489	8	1.487	331
		1.486	331
		1.469	061
1.467	2	1.467	332+
1.452	4B	1.455	330+
1.429	4	1.430	005
1.403	2	1.404	205
1.390	2	1.391	333+
1.371	2		
1.338	4		
1.305	6B		
1.292	2		
1.282	5		
1.264	3		
1.246	3		
1.235	3		
1.217	1		
1.200	3		
1.190	3	1.190	006
1.168	2		
1.124	1		
1.094	3		
1.082	2		
1.057	1		
1.049	2		
1.039	2		
1.021	2	1.021	007
1.013	2		



spectre d'adsorption IR - kaolinite bien ordonnée  
 a) - spectre complet.  
 b) - détail bande de vibration des groupes OH

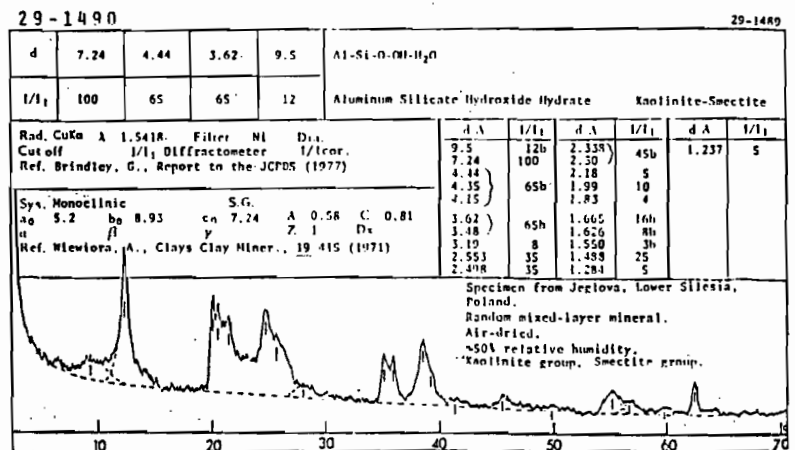


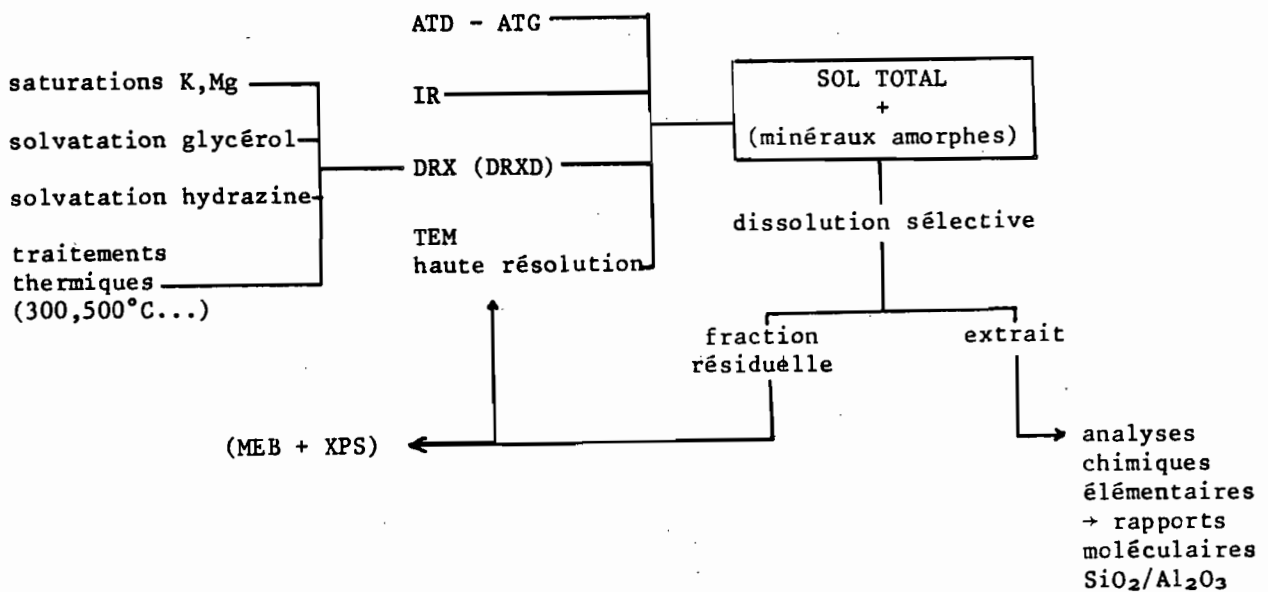
Tableau 29

227/- Méthodes d'analyses par dissolution sélective différentielle (séquentielle ou non) -

Ces méthodes ont pour but de faciliter les déterminations minéralogiques des matériaux cristallins ou para-cristallins, soit grâce à l'analyse des produits dissous (rapport  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ), soit par une meilleure connaissance des produits résiduels (amélioration des spectres). Elles sont aussi utilisées pour révéler certaines propriétés d'activité de surface en éliminant les substances qui enrobent et cimentent les particules élémentaires, modifiant ainsi la distribution des charges (par exemple, fixation de P), ou pour connaître l'intensité de certains processus pédologiques (podzolisation, latérisation ...). Les techniques de dissolutions sélectives sont basées sur le fait que les matériaux amorphes présentent une large surface spécifique qui leur confère une forte réactivité permettant une mise en solution plus rapide que les produits cristallins.

Cependant dans le sol, les minéraux cristallins et crypto-cristallins diffèrent considérablement en taille, ordre et degré de substitutions isomorphiques. Or chaque technique de dissolution "sélective" met en contact un réactif acide, basique ou complexant dans des conditions de temps, de température et de concentration définies. Il y a donc un risque de voir le réactif extraire incomplètement les formes qu'il est sensé faire passer en solution, ou au contraire attaquer d'autres formes. La spécificité des techniques peut être contrôlée par analyse DRX différentielle (voir tableau 12, page 27) ou en IR par une technique différentielle analogue, ou encore par observation au MEB et utilisation d'une sonde XPS pour étudier les états de surface.

Les contraintes chimiques peuvent être graduées en jouant sur la nature du réactif, sa concentration, le temps et la température la répétition ou l'alternance des traitements, le rapport sol/volume réactif ...



On utilisera des réactifs acides, basiques, complexants, réducteurs, seuls ou en mélange pour obtenir une extraction synergique, avec ou sans prétraitements thermiques ...

En général, on utilise un rapport sol-réactif de 1/100 à 1/1000 qui permet de limiter les phénomènes d'accumulation ou la sursaturation de la phase liquide qui pourrait introduire une variable difficilement contrôlable (inhibition dissolution, néoformation de composés minéraux ...), et pour obtenir une meilleure cinétique de dissolution différentielle, l'agitation sera permanente pour éviter encore la sursaturation au contact des sites d'échange.

Les réactions mises en jeu doivent donc permettre d'atteindre un état d'équilibre en évitant la réversibilité du processus par blocage de l'activité des espèces dissoutes ou leur précipitation, ce qui implique une concentration suffisante de réactifs dont la force ionique est élevée pour permettre le déplacement des ions transportés dans le sens désiré.

La dissolution demande, dans la phase originelle, la rupture des liaisons chimiques qui retiennent un atome à l'intérieur d'une structure minéralogique, puis dans la phase ultime l'évacuation des produits de réaction et le maintien d'un gradient de concentration à l'interface réactionnelle. La loi d'Action de Masse règle "le produit de solubilité".

Les éléments solubilisés peuvent représenter:

- les formes hydrosolubles et/ou échangeables.
- les formes complexées.
- les gels associés aux molécules organiques et aux minéraux cristallisés.
- l'attaque partielle de minéraux cristallisés.
- les alumino-silicates cryptocristallins.
- les oxydes et oxyhydroxydes.

a) - Réactifs basiques -

Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> à 2% à chaud (80°C) pH 10.7 -

- Ce réactif dissout les matériaux amorphes cimentant les particules (film de SiO<sub>2</sub> + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + aluminosilicates)

- Les aluminosilicates reliques sont dissous très lentement et l'extraction simultanée de SiO<sub>2</sub> et Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> présente quelques problèmes si ces deux oxydes sont présents en quantité notable. En effet, l'alumine tend à précipiter si la silice est trop abondante (silicate de Na et aluminate de Na).

- Les humates sont aussi solubilisés si on opère sur sol entier. (à pH >9 il peut y avoir rupture de la liaison Si-O).

NaOH -

On utilise des concentrations de 0.05N à 0.5N, à chaud ou à froid.

- NaOH 0.5N à 80°C pendant 2.5min. est la méthode la plus répandue.

On dissout la silice libre amorphe

l'alumine libre, la gibbsite

les aluminosilicates (allophane, imogolite)

l'halloysite peut être partiellement dissoute suivant son degré de cristallinité ...

Il peut y avoir substitution de K dans les micas.

- NaOH 0.5N à froid produit des effets plus ménagés, permettant de purifier la phase solide finale: enrichissement en halloysite et kaolinite. La dissolution de l'allophane peut être quantifiée s'il n'y a pas de gibbsite et peu d'halloysite.

- Succinctement, les prétraitements thermiques vont permettre de différencier les minéraux.

Un chauffage prolongé: - à 110°C va permettre de dissoudre non seulement l'allophane, la gibbsite, mais aussi très progressivement l'halloysite et la kaolinite.



- à 400°C, il est possible d'estimer l'aluminium interfoliaire s'il n'y a pas de gibbsite.
- à 500°C, la deshydroxylation entraîne une dissolution accrue de kaolinite, halloysite, ce qui est avantageux en présence de chlorite.  
La vermiculite deshydroxylée est légèrement soluble.  
Les interstratifiés montmorillonite-kaolinite relâchent la kaolinite (et la nontronite).  
A cette température de 500°C, les micas restent assez stables, ce qui permet de les concentrer.

b)- Réactifs acides -

On utilise des acides forts purs ou dilués, ou en mélange, à chaud ou à froid.

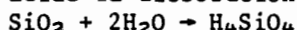
La diffusion des protons jusqu'aux sites réactionnels provoque la dissociation des minéraux par échange H<sup>+</sup>

La méthode Triacide H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + HNO<sub>3</sub> + HCl à ébullition permet d'individualiser 2 phases composantes, c'est-à-dire de séparer les minéraux primaires difficilement altérables des minéraux secondaires argileux et des oxydes-oxyhydroxydes (dissolution du non-quartz). Le quartz reste peu attaqué, ainsi que d'autres minéraux indicateurs d'altération: feldspaths, hornblende, amphiboles, calcédoine, zircon, rutile, ilménite, tourmaline, anatase ...

Cette méthode est de peu d'utilité pour les sols à allophane généralement, le résidu étant < à 5%, permettant de préférer une attaque Totale par fusion, plus rapide.

Méthode de dissolution séquentielle par HCl 2N (10 fois) -

A pH acide la dissolution du quartz répond à l'équation:



La vitesse de dissolution est constante, dépendant seulement de la surface développée et du volume de la solution.

Les substances amorphes sont extraites sans attaque notable des produits cristallins.

HCl à chaud dissout les chlorites, ce qui permet de différencier les mélanges chlorite-kaolinite.

Par traitement thermique préalable à 500°C, on ne retrouve aux RX ni chlorite, ni kaolinite.

Méthode de dissolution séquentielle HCl de concentration progressive -

10 extraits HCl 2N à froid

10 extraits HCl 4N à froid

10 extraits HCl 8N à froid

Les formes amorphes, ou cryptocristallines, sont d'abord dissoutes, puis les formes mal cristallisées.

c)- Réactifs complexants -

On utilise des agents complexants organiques anioniques qui modifient la vitesse de dissolution et maintiennent en solution les produits de réaction (oxalate, citrate, succinate, malonate ...).

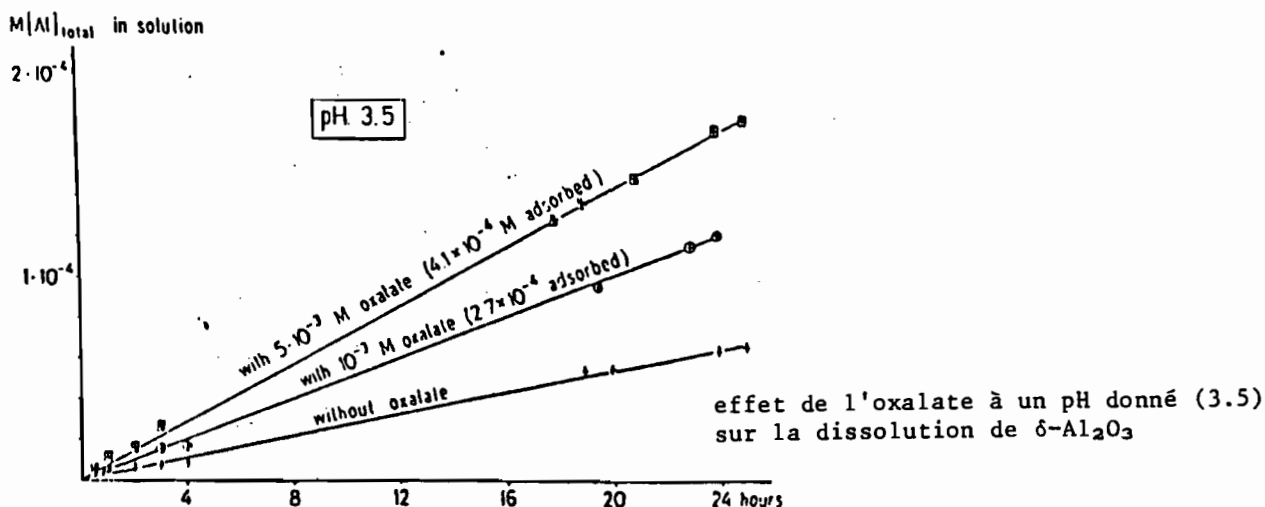
Méthode de Tamm - oxalate NH<sub>4</sub> + acide oxalique 0.15M pH 3.5

Ce tampon oxalique dissout les formes amorphes, ou mal cristallisées, mais pas les oxydes et oxyhydroxydes tels que l'hématite ou la goethite. La vitesse de dissolution dépend de la concentration en surface du complexant, mais aussi de la protonation.

Il extrait plus d'allophane et d'aluminium amorphe que le réactif dithionite-citrate-bicarbonate. Cette propriété peut être utilisée pour caractériser des andosols et certains horizons Bs des sols podzoliques et de podzols.

Par contre, lorsqu'il y a des oxydes et oxyhydroxydes de fer bien cristallisés substitués par de l'Al, le réactif dithionite-citrate-bicarbonate extrait plus d'aluminium que le tampon oxalique, puisqu'il dissout en outre les formes cristallines du fer contenant de l'Al inclus. Les substitutions alumineuses ne sont décelables que par

la différence du taux d'aluminium extrait par les 2 réactifs qu'il faut employer parallèlement.



#### Méthode de Endredy -

Cette méthode est identique, pour la composition du réactif, à la méthode de Tamm, mais la réaction est catalysée par photolyse grâce à une insolation par UV.

La mise en solution des composés extraits est à peu près identique à la méthode précédente, un peu plus énergique et l'équilibre est plus rapidement atteint.

#### Extraction au tétraborate de Na -

Cette méthode permet d'extraire les formes chimiquement chélatées.

Le tétraborate de sodium ( $Na_2B_4O_7$ ) 0.1N à pH 9.7 est utilisé pour la mise en solution des complexes mobiles de Fe et Al-M.O. dont les liaisons électrostatiques sont rompues par simple échange.

Cette extraction est généralement suivie par la méthode au pyrophosphate de sodium, plus énergique, qui est capable de rompre des liaisons de coordination.

#### Méthode au pyrophosphate de Na - (pH 9.8)

Cette méthode est surtout utilisée pour extraire le fer et l'aluminium liés à la matière organique du sol dans des complexes organo-minéraux (formes complexées globales et pseudo complexes).

Ce réactif peut cependant attaquer simultanément des phases cristallines peu ordonnées ou des produits comme l'allophane et les ferrihydrites.

Le fer des silicates n'est pas extrait, donc cette méthode sera peu intéressante pour estimer le fer pédogénique total.

Les humates de calcium sont solubilisés par complexation de Ca.

Avec NaOH pH  $\approx$  12, on peut rompre les liaisons les plus résistantes de la M.O., notamment les liaisons de coordination acides humiques - Al des allophanes.

Dans le cas où une étude de la matière organique est nécessaire, on pourra utiliser un traitement séquentiel tétraborate de Na, puis pyrophosphate de Na, puis NaOH.

#### d) - Réactifs mixtes -

- Ces réactifs réunissent soit des réactifs réducteurs et complexants, soit des réactifs acides et basiques en traitement alterné.

Leur action peut être synergique.

### Méthode Mehra-Jackson -

Dithionite-citrate-bicarbonate de Na à 80°C.

(1g) (0.3M) (1M)

Le milieu fortement réducteur évite au fer de reprécipiter après la réduction de  $Fe^{3+}$  en  $Fe^{2+}$ . Ce fer réduit, dit fer libre, comprend le fer amorphe, le fer des oxydes mal cristallisés, mais aussi les formes cristallines de la goethite et de l'hématite. On peut ainsi calculer le rapport fer libre/fer total, indice d'évolution du fer dans le sol.

La différence du fer extrait par la méthode au DCB et celle à l'oxalate acide permet de déterminer le fer des oxydes et oxyhydroxydes bien cristallisés.

L'extraction du fer combiné à l'allophane est lente, de même que le fer structural de la nontronite.

Une méthode identique alliant dithionite-citrate et NaOH

(1g) (0.3M) (0.5N)

est un peu plus énergique.

### Méthodes séquentielles à traitements alternés acides et basiques -

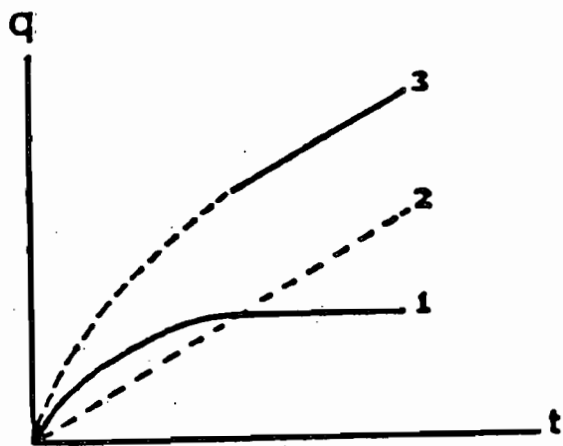
- La méthode Segalen, traitements HCl 8N à froid 30 min. + NaOH 0.5N à chaud (répétés 4 à 7 fois), est très énergique. Elle dissout rapidement les aluminosilicates amorphes aux RX, mais aussi, de façon appréciable, l'hallowysite faiblement cristalline liée génétiquement à l'allophane et un peu de kaolinite.

La gibbsite bien cristallisée demande au moins 2 traitements NaOH pour passer en solution.

Le dosage de Si, Al, Fe dans les solutions ne donne pas une différenciation complète de la phase cristalline amorphe dans le cas des sols à allophane.

Dans ce milieu fortement agressif, la dissolution des produits cristallins est irréversible, mais ce phénomène est lent par rapport aux produits amorphes extraits. Après la phase d'initialisation, les courbes cinétiques restent des droites à faible pente. On peut donc déterminer, par établissement d'une courbe cumulative, la part revenant aux substances cryptocristallines à dissolution rapide.

La courbe cinétique peut se traduire par la somme d'une fonction linéaire et d'une fonction parabolique (puis devenant constante quand l'état stationnaire est atteint le terme parabolique disparaît et l'équation de la courbe cinétique devient linéaire.)

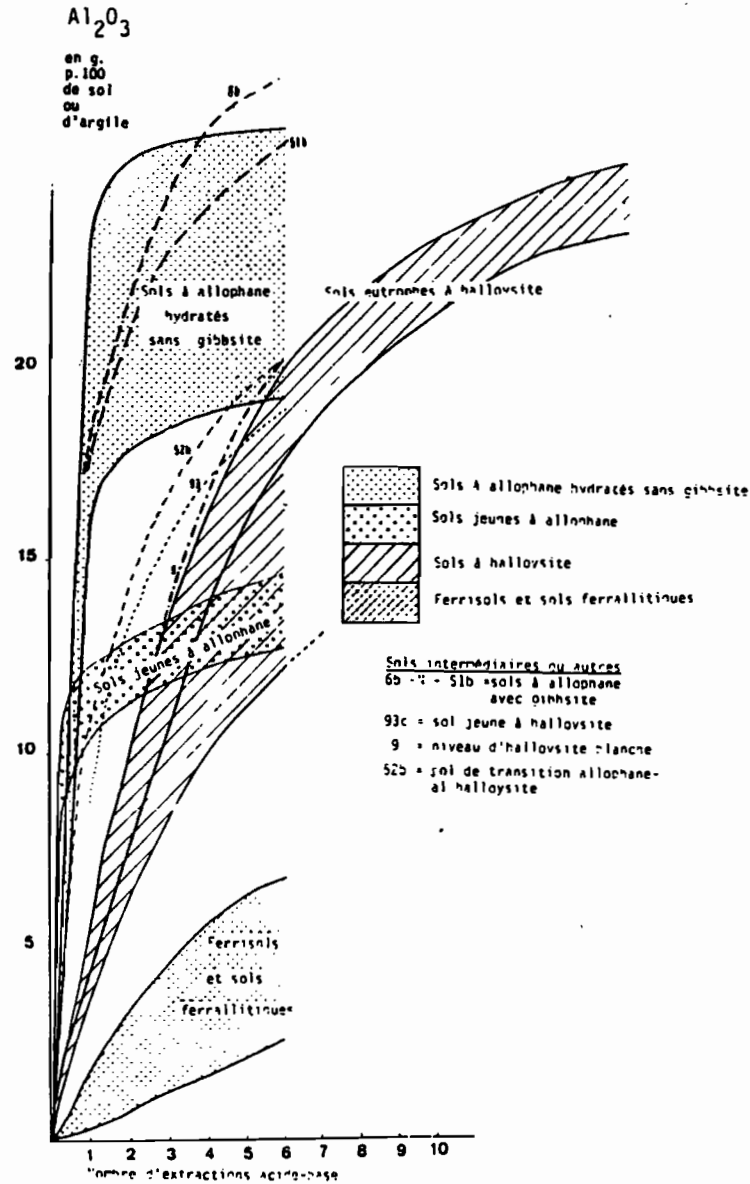


*Décomposition d'une courbe (3)  
en la somme d'une fonction parabolique puis  
constante (1) et d'une fonction linéaire (2).*

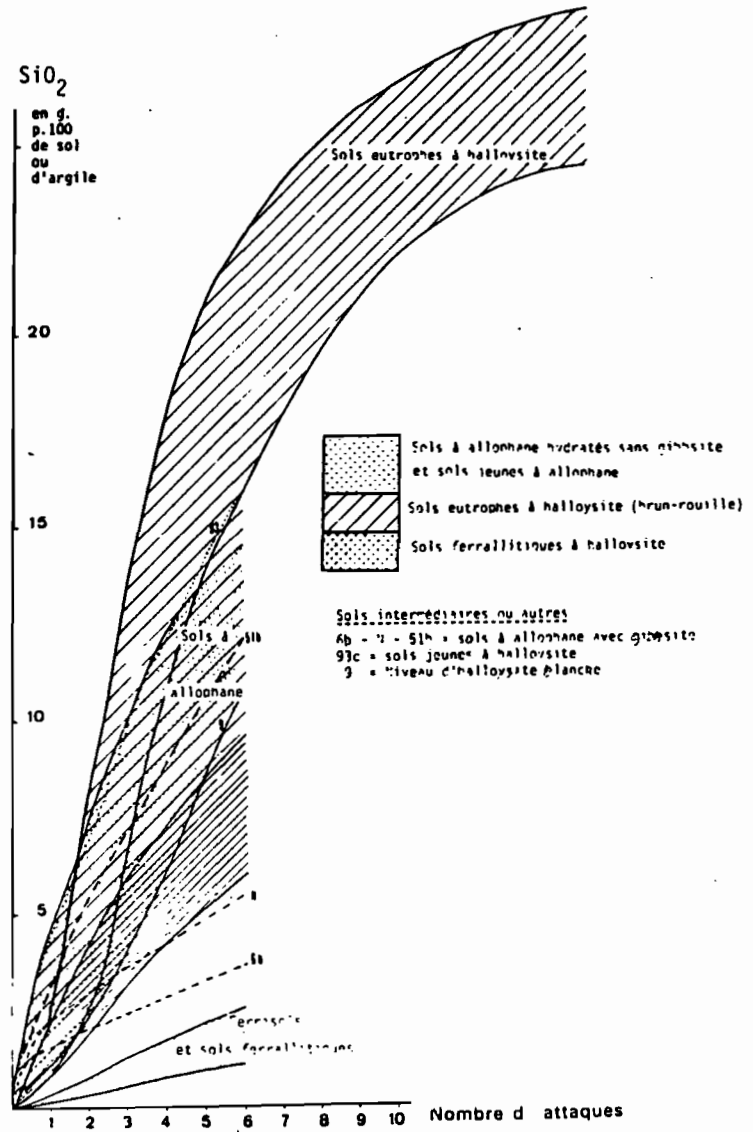
- En utilisant une méthode séquentielle identique, mais avec un réactif plus dilué (HCl 2N à froid + NaOH 0.5N à froid) P.QUANTIN a permis de suivre la cinétique de dissolution de façon plus progressive. Elle nécessite jusqu'à 10 extractions successives. On peut caractériser les substances amorphes et les aluminosilicates mal cristallisés.

p.51 bis

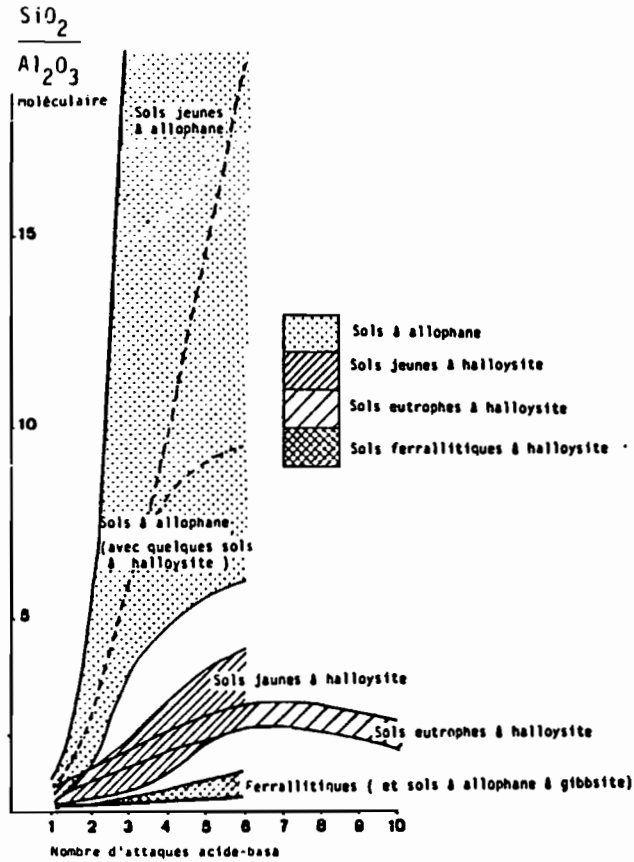
Tableau n°29 bis  
méthode SEGALIN



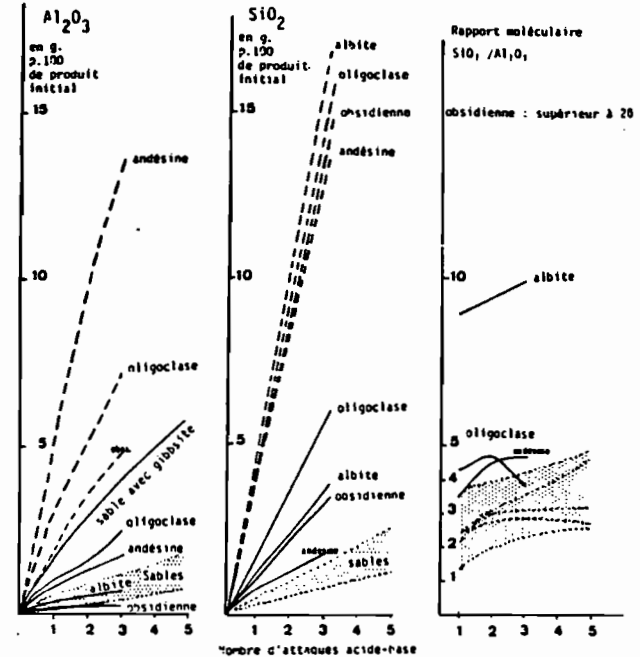
Délimitation des principaux groupes de sols par les courbes de dissolution de l'ALUMINE dans la fraction inférieure à 2 microns



Délimitation des principaux groupes de sols par les courbes de dissolution de la SILICE dans la fraction inférieure à 2 microns



Evolution du rapport moléculaire  $SiO_2/Al_2O_3$  des produits dissous séparément par chacune des extractions successives.  
- Cas de la fraction inférieure à deux microns.



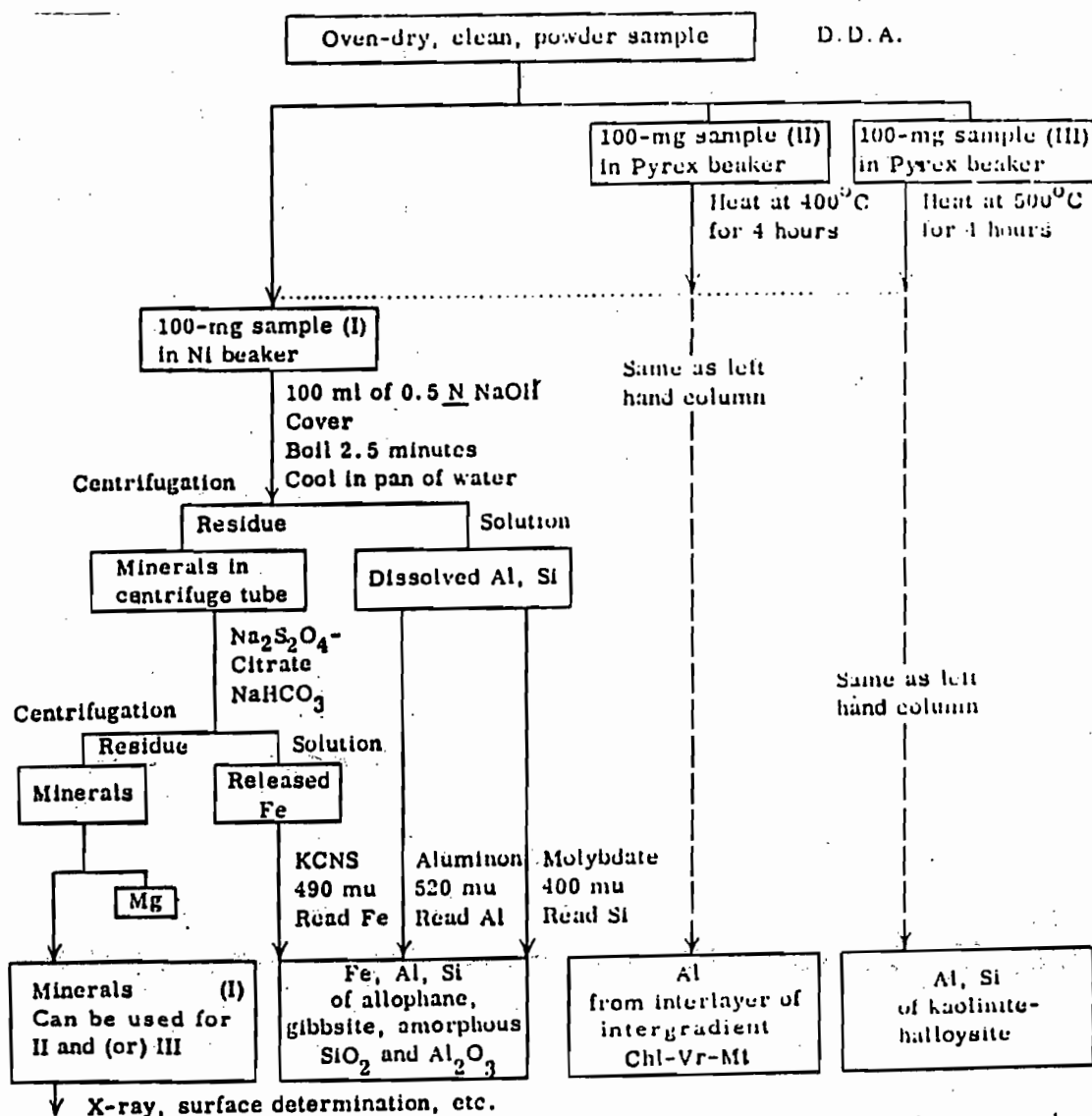
10a: Dissolution de l'alumine.  
10b: Dissolution de la silice.  
Rapport moléculaire  $SiO_2/Al_2O_3$  des produits dissous séparément par chacune des extractions successives.

En tiretés : fractions 2 à 50 microns  
En traits pleins : fractions de 50 à 200 microns  
En pointillés : Sables ; fractions 20-50 et 50-200 microns

Les sables sont extraits de sols à allophane des Antilles, relativement jeunes, dérivés de cendres volcaniques ou correspondent à des cendres très récentes, basaltiques, émises par les volcans Arénil et Cerrito Negro (Amérique centrale)

Courbes cumulatives des produits solubilisés par l'attaque des sables, ou des verres de synthèse broyés de composition correspondant à andésine, oligoclase obsidienne, albite.

/ Dissolutions sélectives /



—Flow sheet for differential dissolution of allophane, gibbsite, amorphous silica and alumina; interlayer aluminum of intergradational vermiculite-montmorillonite-chlorite; and kaolinite-halloysite.

exemple d'utilisation de dissolutions sélectives différentielles  
(JACKSON M.L.)

Tableau n°30

— Le tableau n° 30 est un exemple des traitements complexes auxquels on peut soumettre un échantillon (traitement NaOH 0.5N, dithionite-citrate-bicarbonate-traitements thermiques pour séparer sélectivement des produits très complexes.

/ Résumé /

IDENTIFICATION DES MINERAUX ET DOSAGE QUANTITATIF -

- structure cristallographique { diffraction X  
                                          { diffraction électrons
- taille, forme, habitus particules ( microscopie électronique  
                                          ( sédimentométrie  
                                          ( surface spécifique
- composition chimique ( analyses totales  
                                          ( et dissolution sélectives différentielles  
                                          ( analyse instrumentale)
- comportement thermique ( thermogravimétrie  
                                          ( ATD  
                                          ( dilatométrie
- énergie réaction et décomposition: variation enthalpie DSC
- énergie de liaison intramoléculaire et inter atomique: IR - électrodialyse ...

MINERAUX CARACTERISTIQUES DES ANDOSOLS -

- Dominance de minéraux provenant du volcanisme récent.
- Dominance de l'allophane, spérule 30 à 55 Å  
    rapport  $SiO_2/Al_2O_3 = 1$  à 2 (ou plus)

Produits associés -

imogolite: fibres creuses  
gels: silice opaline, oxydes et oxyhydroxydes de Fe et Al  
halloysite  
gibbsite:  $Al(OH)_3$   
g thite :  $\alpha FeO(OH)$   
etc ...

TESTS TERRAIN - (voir p.6)

### III/- PROPRIETES PHYSIQUES DES ANDOSOLS -

#### Système argile-eau-air -

Les propriétés physiques spécifiques des andosols peuvent être attribuées préférentiellement à la présence de l'allophane et des substances "amorphes" éventuellement associées plutôt qu'à la structure (sauf dans le cas de ponces peu altérées par exemple).

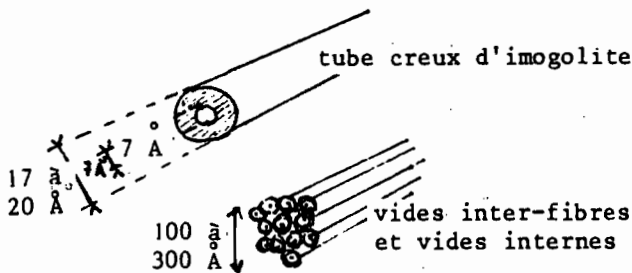
Ces propriétés peuvent être irréversiblement modifiées par séchage; aussi, à la différence des autres groupes, la plupart des déterminations devront-elles se faire sur échantillons humides conservés dans leur humidité d'origine (= pF 2.5).

La microstructure du sol humide est granuleuse, bien agrégée. Les agrégats sont stables dans l'eau pouvant atteindre 0.25mm de diamètre, la perméabilité est élevée. La stabilité structurale dans les sols non cultivés est élevée limitant les transports d'argile (éluviation-illuviation).

Par contre, les façons culturales dégradent la structure par suite de la pression exercée par le passage des engins mécaniques qui provoquent une libération d'eau (voir p.6) de façon irréversible et une dessiccation progressive de l'horizon de surface rendant le sol finement granuleux et très susceptible à l'érosion.

La formation des agrégats met en évidence le rôle de la M.O.

Dans la phase initiale, les particules élémentaires sont liées entre elles en micro-agrégats primaires (nano-agrégats 0.1 à 1 $\mu$ ) par l'action des colloïdes argileux ou des colloïdes organiques.

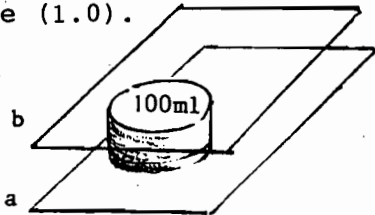


Cette porosité inter-fibres pourrait expliquer la réhydratation plus facile des sols avec imogolite.

Dans une seconde phase, ces petits agrégats sont liés entre eux par l'action de microorganismes (tissus microbien et protéines colloïdales produites par l'activité microbienne), donnant des micro-agrégats de 50 à 100 $\mu$  environ. L'examen de lames minces révèle une structure comportant une forte densité de grains fins à haute densité de micropores dans le plasma hérité des verres volcaniques et dans le squelette une dominance de pores de moyenne et grande tailles.

Cette grande porosité et la grande surface spécifique des andosols, les hautes teneurs en M.O. entraînent une densité apparente basse, une capacité pour l'eau élevée, une faible plasticité et adhésivité.

31/- Densité apparente - La densité apparente varie avec le degré d'altération. Elle est aussi influencée par la densité réelle souvent plus basse que la normale: 1.9 au lieu de 2.65. Une densité inférieure à 0.85 est un des éléments diagnostic de la U.S. Taxonomy. Cette densité peut atteindre 0.25 sur certains andosols perhydratés tropicaux. Dans les andosols jeunes comportant des ponces inaltérées (vitric andosols), la densité peut être légèrement plus élevée (1.0).



Cette densité apparente est généralement effectuée sur sol en place ressuyé à pF 2.5 environ (humidité équivalente). Un cylindre de volume déterminé (100cm<sup>3</sup>) est enfoncé dans le sol avec précaution. Après arrasage des plans a et b, l'échantillon est pesé, puis séché et repesé.

La densité apparente ne peut être valablement effectuée sur sol séché air, car ses caractéristiques de gonflement sont totalement différentes, comme on peut le voir sur la photo ci-dessous (augmentation D.A. par séchage préalable):



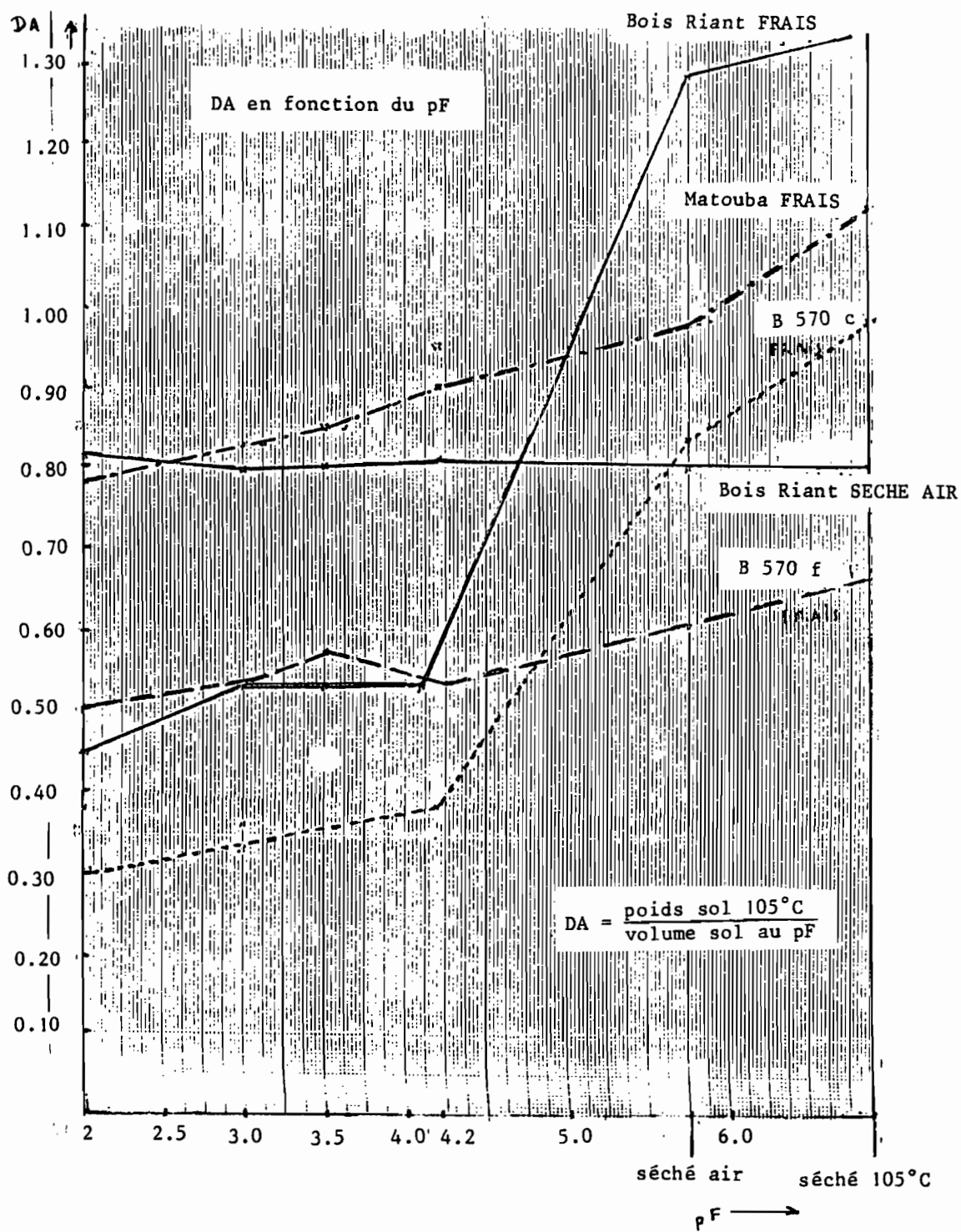
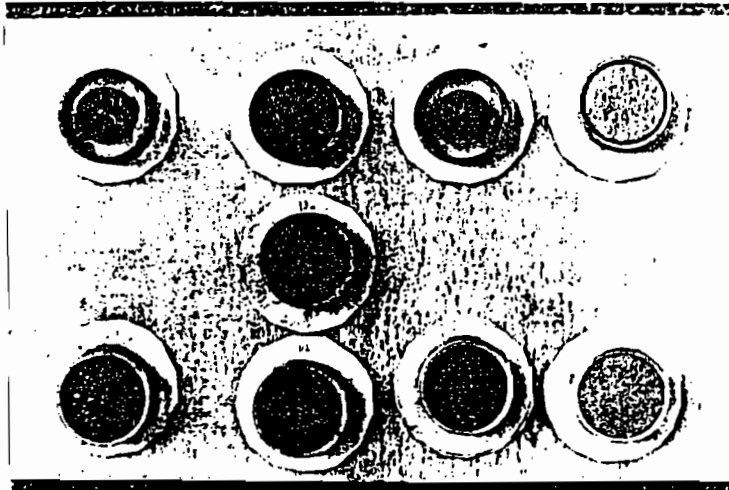


Tableau 31

Echantillons FRAIS  
à pF 2.5 séchés  
105°C

Echantillon  
lyophilisé

Echantillons séchés air  
puis amenés à humidité  
de pF 2.5, puis séchés  
étuve 105°C



Le retrait peut  
atteindre 30%

Le retrait est nul.

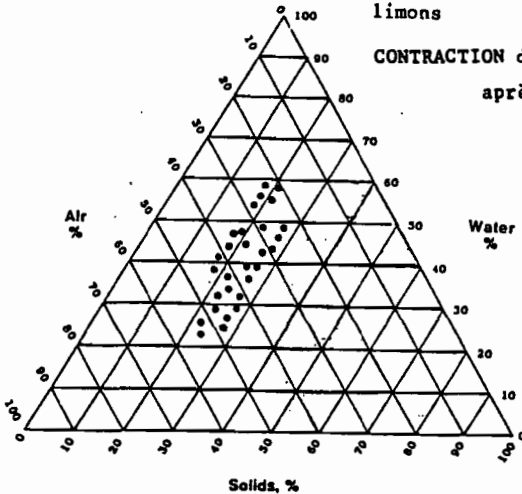
hydrandpt  
altération  
complète des  
sables et  
limons

hydrandpt  
sans gibbsite  
avec ponces  
inaltérées

hydrandpt  
horizon de  
profondeur  
allophanique

tuff allophanique  
de profondeur  
(=C)

CONTRACTION des sols FRAIS, LYOPHILISES ou SECHEES AIR  
après séchage à 105°C



Cette basse densité apparente reflète bien la forte porosité (micro porosité 50 à 80%, ou plus). Le volume de solide varie peu avec la profondeur, par contre le volume d'air est plus élevé en surface et le volume d'eau croît avec la profondeur.

Diagramme triangulaire andosols air-eau-sol

32/- Surface spécifique - La surface spécifique est la surface combinée de toutes les particules par unité de masse de l'échantillon.

La surface mesurée est en réalité celle qui est accessible aux molécules utilisées. Si le diamètre des pores est inférieur au diamètre moléculaire, ces surfaces ne seront pas prises en compte. De plus, le séchage entraîne un changement de la forme et de la taille des particules et des pores. Il est donc normal de trouver de grandes variations de surface suivant la méthode utilisée.

Les mesures mettant en œuvre l'adsorption physique à basse température de gaz peu réactifs (mesure par sorptomètres, azote principalement, argon ...), ou encore l'adsorption de grosses molécules organiques polaires (éthylène glycol, EGME, glycérol, colorants, etc ...) peuvent donner des résultats similaires lorsqu'il n'y a que des surfaces externes à mesurer. Par contre, s'il existe des surfaces internes dont l'accès ne permet pas la formation d'une couche monomoléculaire sur toutes les faces, les résultats pourront différer beaucoup.

.../...

Si on fait appel à une réaction de surface pour mesurer cette surface, on a une mesure influencée par la caractérisation des groupes fonctionnels qui participent à la réaction. La distribution des charges dépend des conditions de mesure. Ce sera le cas envisagé dans les propriétés chimiques.

EGASHIRA-AOMINE (1974) trouvent par calcul des surfaces de 2210 m<sup>2</sup>/g pour l'allophane et 1450 m<sup>2</sup>/g pour l'imogolite. Les 2/3 de ces surfaces seraient des surfaces internes. Avec l'EGME, les surfaces respectives seront de 700 à 1000 m<sup>2</sup> et de 900 à 1100 m<sup>2</sup>.

Après chauffage à 600°C, qui provoque l'effondrement de la structure, on peut mesurer la surface externe des minéraux phylliteux et par différence avec la surface totale obtenir la valeur de la surface interne. Par la méthode BRANNAUER - EMMET - TELLER (BET) avec l'azote liquide, les valeurs données par les auteurs varient de 300 à 750 m<sup>2</sup> (1 molécule de N<sub>2</sub> occupe 0.162 nm<sup>2</sup>).

La mesure par l'azote se heurte donc aux propriétés de tamis moléculaire de l'allophane.

### 33/- Capacité de rétention pour l'eau - Les déterminations effectuées sur sol humide et séché air sont très différentes.

La deshydratation provoque l'effondrement de la micro-structure et une importante contraction. Les changements physiques sont irréversibles. Il faut donc encore ici travailler sur des échantillons conservés dans leur humidité naturelle.

La forte surface spécifique confère une grande réactivité aux substances allophaniques, les groupes hydroxyles possédant notamment une forte affinité pour l'eau. Mais c'est surtout la géométrie des vides et leur distribution qui provoqueront la très importante rétention d'eau des allophanes.

La mesure de la capacité de rétention pour l'eau se fera par gravimétrie et succion ou pression sur plaque poreuse.

Le pF, ou potentiel capillaire, exprime la quantité d'eau retenue comme un pourcentage du poids de sol sec sous une pression donnée. Il sera donc possible d'observer des valeurs supérieures à 100%.

Entre pF 0 et 1.8, limite arbitraire représentant la capacité au champ pour les sols à allophane (au lieu de 3.0 pour les autres sols), la quantité d'eau retenue est corrélée au volume des larges pores, à la perméabilité et au drainage libre, ce qui est important en agriculture. (Entre 0.03 et 1 Bar il y a un changement linéaire du contenu d'eau, à 1 bar, la rupture indique un changement de la taille des vides.

Entre pF 1.8 et 4.2, l'eau ne percole plus librement, mais se déplace lentement sur de courtes distances. Cette eau est assimilable par les plantes, mais nécessite à pF 4.2 (point de flétrissement permanent) une force de succion de 15 Bars!. Le pF 4.0 est en pratique la limite maximale que la plante peut supporter sans mourir (point de flétrissement temporaire).

Dans les andosols, certains Chercheurs considèrent qu'une pression de 8 Bars, correspondrait mieux à ce point de flétrissement temporaire.

Au-dessus de pF 4.2 l'eau est retenue par les fractions colloïdales du sol et la quantité retenue dépend de la nature et de la quantité des matériaux colloïdaux.

Entre pF 4.2 et 5.7 on trouve l'eau physiquement adsorbée à la surface de l'allophane.

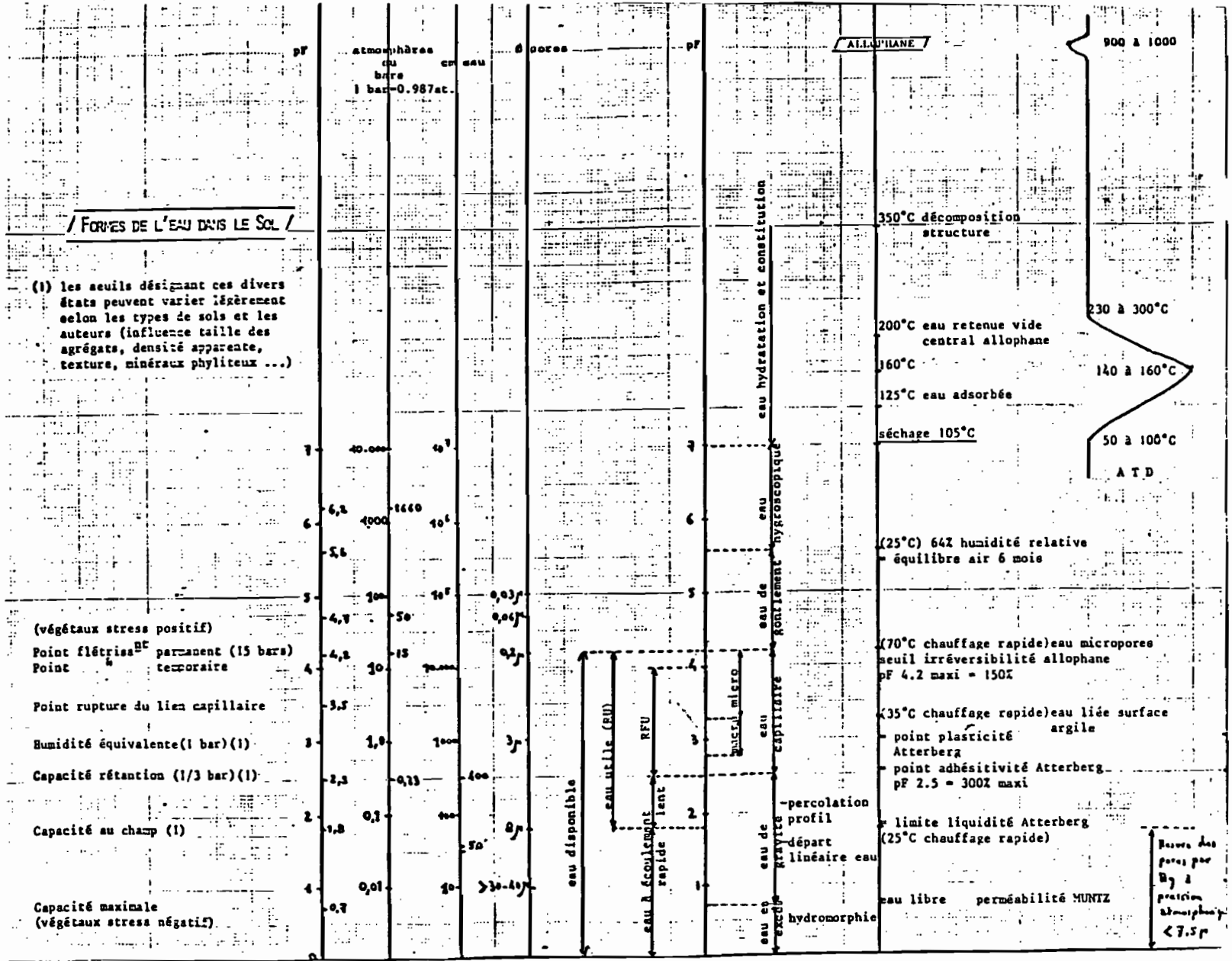
Enfin au-dessus de pF 6.0, l'eau hygroscopique.

(tableaux n° 32 et 33)

Les allophanes sont des hydrorétenteurs remarquables dans le domaine minéral. Certains andosols peuvent, à pF 3.0, atteindre des valeurs de 300% sous climat tropical per-humide, ce qui représente, pour un produit pur, environ 600%, soit 6g d'eau pour 1g d'allophane!

On peut rapprocher cette valeur de celle de produits purs:

Tableau 32



Représentation graphique des teneurs en eau  
de 3 échantillons types FRAIS et SECS  
aux pF 2.5, 3.0 et 4.2

1 < 2 < 3

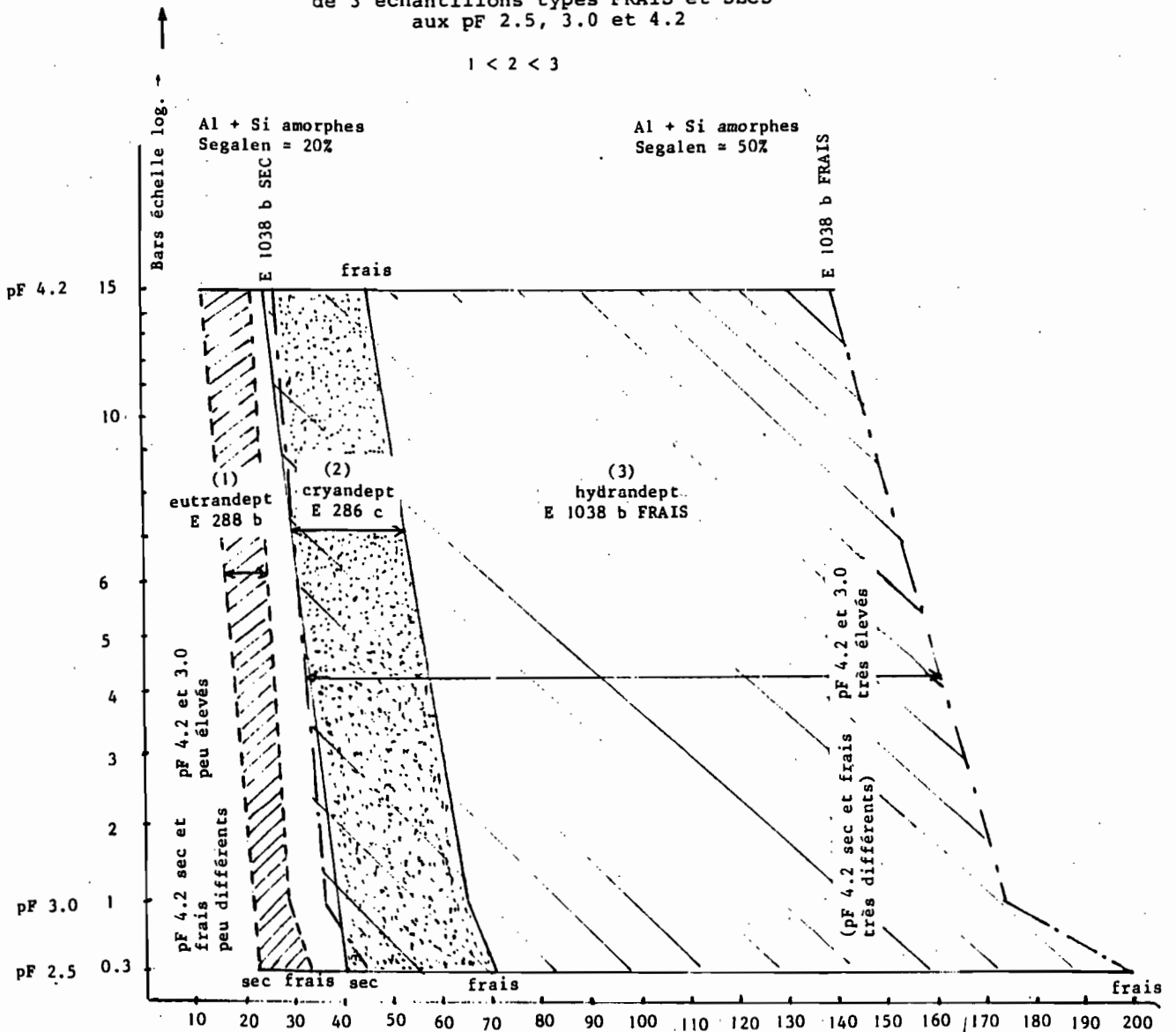
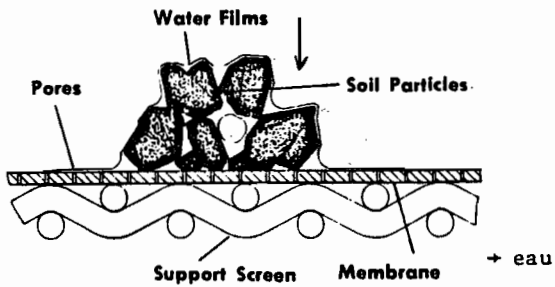
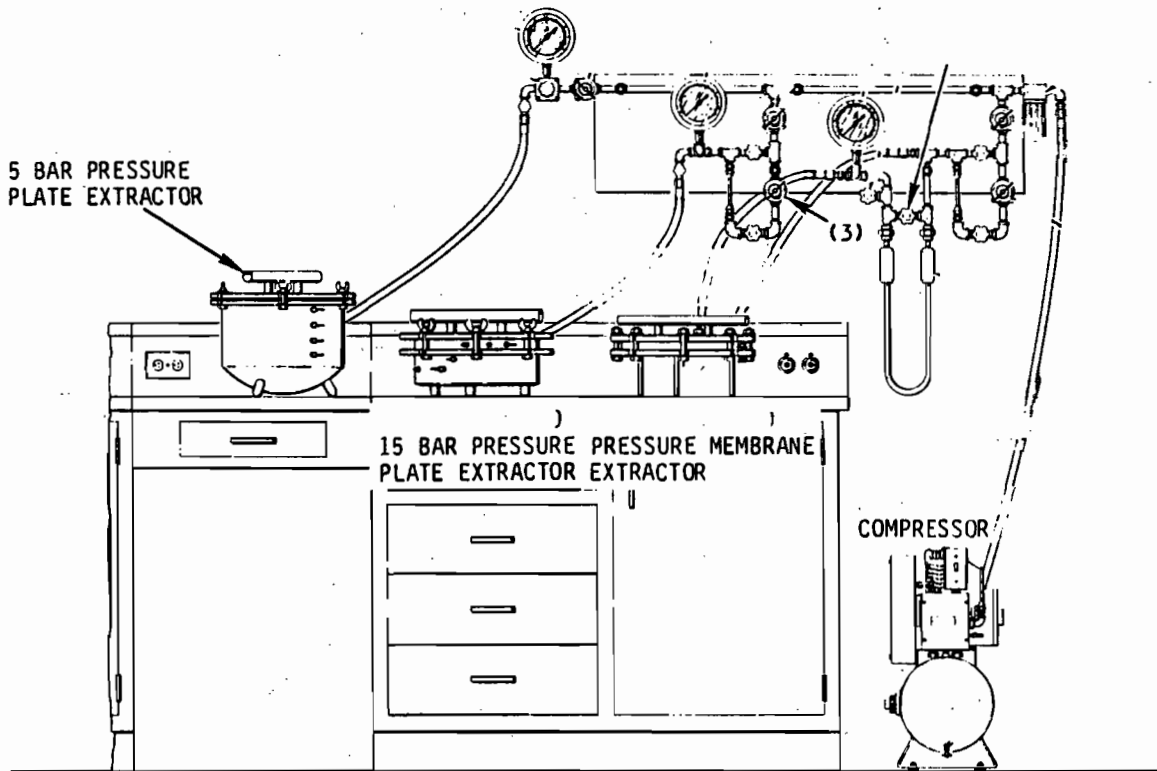
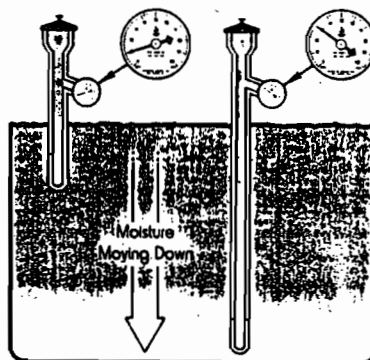
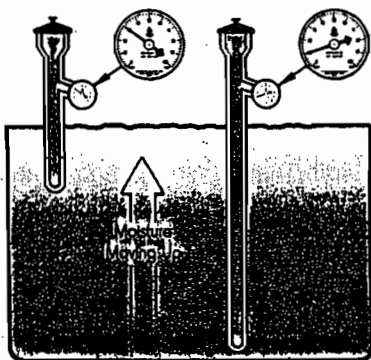


Tableau 33

700-123 MANIFOLD WITH MODEL NO. 1000, MODEL NO. 1500 AND MODEL NO. 1600 PRESSURE EXTRACTORS



TENSIMETERS FIND MANY APPLICATIONS



the unsaturated zone between soil surface and the ground water, the soil suction in different areas determines the direction in which unsaturated flow of water will take place. Water held at low soil suction values in

the soil will move to adjacent areas which have a higher soil suction value. This movement can be in any direction depending upon the relative soil suction values. Jet Fill tensiometers provide a simple tool to reveal underground flow patterns.

tableau 34

gel de fer synthétique fraîchement préparé: 415%  
 gel de Al " " " 715%  
 gel de Si " " " 480%

Les produits hydrophiles d'origine végétale (alginate, carboxyméthyl-cellulose ...) peuvent atteindre des valeurs beaucoup plus élevées, grâce à leur réseau macromoléculaire (10000%). Par synthèse, les gels chimiques peuvent atteindre des valeurs encore plus élevées (copoly-acrylate réticulé, amidon greffé ...).

Les mécanismes mis en jeu pour développer le taux de greffage, mais aussi la longueur des greffons, sont intéressants pour étudier le gonflement sous l'angle de l'affinité des polymères pour l'eau (mais aussi dans le cas de produits fibreux comme l'imogolite).

On observe une dilution des chaînes par effet osmotique, puis une expansion des chaînes par répulsion des charges situées sur celles-ci et enfin une réaction élastique du réseau.

La mesure du gonflement s'exprime par le rapport:

$$\frac{\text{masse du produit gonflé}}{\text{masse du produit sec}}$$

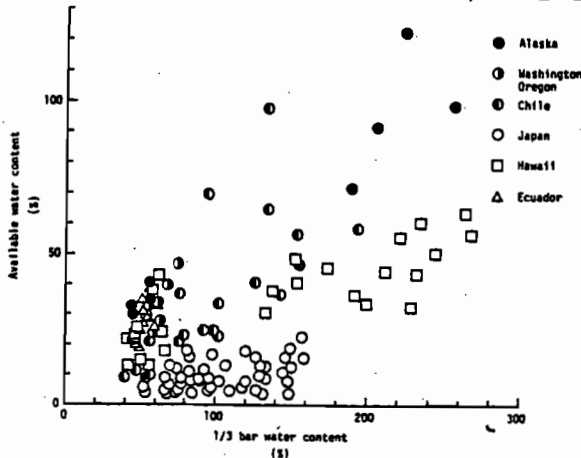
Pour les andosols, le phénomène de contraction est lui aussi irréversible après séchage. On ne peut donc mesurer qu'indirectement le phénomène de gonflement.

On ne peut utiliser l'allophane comme un stabilisateur de l'eau dans les sols, les cultures in vitro, l'enrobage des semences, etc ... comme on le fait par les hydrorétenteurs chimiques.

La haute rétention pour l'eau des allophanes, déterminée par la distribution et la taille des vides (de 80 à 200% sur sol frais à pF 4.2 (15 Bars), et de 30 à 120% sur sol séché air), la basse densité apparente et la structure granulaire, particulièrement en surface, confèrent aux andosols une grande vitesse de transmission de l'eau.

La conductivité hydraulique est plus élevée que pour les autres sols contenant des argiles 1:1 ou 2:1.

L'infiltration initiale est donc forte, de 20 à 70 cm/heure, se stabilisant ensuite entre 5 et 20 cm/heure, ce qui rend (si le relief le permettait éventuellement) l'irrigation par submersion impossible.



relation entre les teneurs en eau utilisable (eau retenue à 1/3 bar-1/15 bar) et eau retenue à 1/3 bar dans andosols.

La différence entre les valeurs à pF 3.0 et pF 4.2 du sol humide détermine classiquement l'eau utile utilisable par les plantes, ou comme on a pu le voir ci-dessus, on peut dans certains cas utiliser la différence entre pF 1.8 et pF 3.5 (8 Bars).

Le  $\Delta$  pF est la différence entre la valeur du pF 3.0 du sol sec et du sol humide, et du pF 4.2 sol sec et humide.

Les différences, d'autant plus élevées que les gels et alumino silicates amorphes sont abondants, montrant des sols évolués dont les verres et les minéraux primaires sont très altérés.

P.QUANTIN a utilisé le taux:

$$\frac{\Delta \text{ pF } 3}{\text{pF3 humide}} \times 100 \text{ pour classer les andosols selon les conditions climatiques d'humidité de leur formation.}$$

34/- Granulométrie - Le degré d'agrégation des andosols humides est élevé, dépendant des conditions sous

lesquelles ils se sont formés.

Dans un premier temps, il est nécessaire que les agrégats d'allophane, d'imogolite et des autres constituants similaires soient détruits par un traitement à l'eau oxygénée ou à l'hypochlorite de sodium qui brisent les liaisons organo-minérales, et par un traitement aux ultra-sons (ménagé pour éviter des phénomènes d'attrition) qui par effet mécanique permettra de dissocier les ciments inter-particulaires. On pourra aussi utiliser des dissolutions sélectives TAMM ou MEHRA-JACKSON pour éliminer les hydroxydes d'aluminium et de fer, (ou la soude 0.5N pour éliminer la silice et l'aluminium).

Une désaturation par HCl, très dilué pour éviter une dissolution excessive de produits amorphes, pourra permettre d'éliminer des cations échangeables présents, cations qui peuvent servir de liens entre argiles et colloïdes organiques dans les agrégats.

Toutes les opérations d'analyse granulométrique doivent se faire sur des échantillons conservés dans leur humidité d'origine.

La dessiccation entraîne en effet une diminution de la quantité apparente d'argile par suite de la formation de couches de cimentation, de la diminution de la mouillabilité par les acides fulviques séchés à la surface de microagrégats et surtout un effondrement de la structure.

Dans un deuxième temps, la dispersion doit permettre la mise en suspension de particules élémentaires. Cette dispersion est souvent difficile et incomplète en raison de la présence d'allophane et des produits amorphes associés dont certains sont amphotères et peuvent présenter des points de charge zéro élevés (La floculation intervient souvent au niveau du PCZ dans le cas d'hydroxydes ou de colloïdes argileux présentant des groupes hydroxyles en surface).

Les échantillons humides, fraîchement prélevés, dispersent mieux que les échantillons qui ont pu se dessécher légèrement. Ces différences sont plus sensibles pour les échantillons de profondeur qui ne se dessèchent jamais en place (il faut les conserver à l'abri de toute dessiccation en double sac plastique).

Une suspension colloïdale stable s'exprime en terme de particules, de force de gravité et de forces interparticulaires (force électrostatique, de Van der WAALS, de solvation). C'est la peptisation.

Si la suspension est instable, on dit qu'elle coagule (si les particules constituantes s'agglomèrent rapidement en plus grosses particules), ou qu'elle flocule (si la coagulation est peu nette, donnant des produits présentant une structure non durable).

Les éléments sableux ont un rôle passif en général. On peut, en utilisant la loi de STOKES (voir p.9) déterminer de façon assez sûre les sables grossiers et fins, les limons grossiers. Les fractions limons fins et argile granulométrique sont plus difficilement séparées en présence d'imogolite dont les fibres ne peuvent être assimilées à des sphères.

La dispersion peut être induite par un milieu alcalin ( $\text{OH}^-$ , pH 9 à 11: NaOH ou  $\text{NH}_4\text{OH}$  diminuent les forces de liaison interparticulaires) pour des sols à allophane dont le rapport silice/alumine est d'environ 2. Par contre, avec les sols à allophane contenant de l'imogolite avec des rapports silice/alumine plus bas, la dispersion se fera en milieu acide (pH 3 à 4).

On pourra aussi observer des perturbations apportées par la présence de gibbsite et d'halloysite.

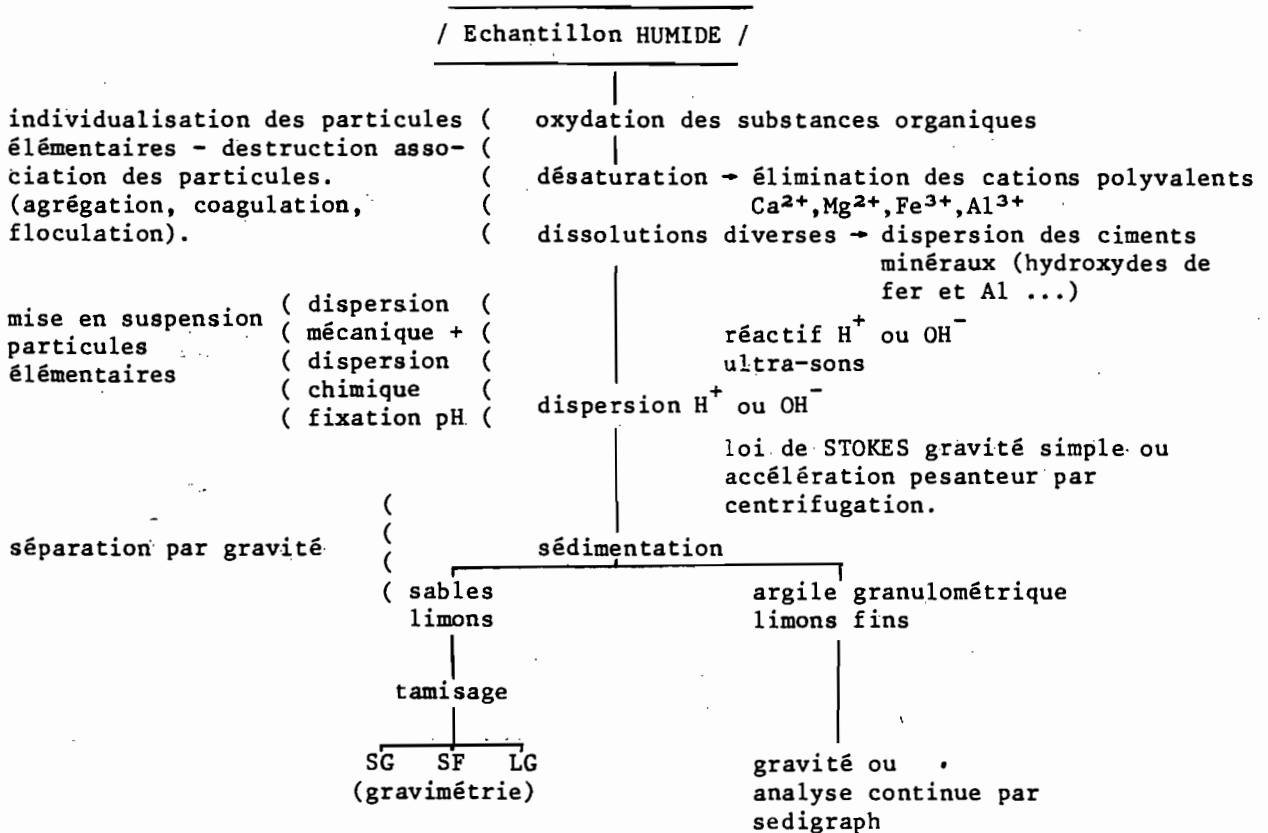
La gibbsite gêne les dispersions en milieu alcalin ou acide, l'halloysite disperse généralement à pH élevé.



On pourra observer, - dans certains cas difficiles des dispersions incomplètes en milieu acide puis basique (pour les hydroxydes, les particules ont une charge positive et la coagulation est provoquée par les anions, pour les phyllosilicates, la charge des particules est négative et la coagulation est provoquée par les cations).

- dans certains profils, des échantillons de surface dispersent à pH 10, alors que les échantillons de profondeur dispersent à pH 3.0.

- dans des systèmes homodispersés, il peut se produire des floculations irrégulières provoquées par des floculations locales péricinétiques.



Dans les andosols, la granulométrie est un reflet des dépôts de cendres ou tephra en général et du degré d'altération et transformation des minéraux.

Elle fournit la composition élémentaire (texture) du sol.

L'échelle d'Atterberg classe les particules en 4 fractions:

- sables grossiers 2.0 à 0.2mm
- sables fins 0.2 à 0.02mm
- limons 0.02 à 0.002mm
- argile granulométrique <0.002mm

La classification française divise les limons en 2 classes:

- limons grossiers 0.02 à 0.05
- limons fins 0.05 à 0.002

Principaux facteurs affectant la stabilité des suspensions  
colloïdales du sol

facteur	effets	favorise	
		floculation	dispersion
concentration électrolyte	augmente la double courbe diffuse	si concentration s'élève, floculation augmente	si concentration diminue, dispersion améliorée
pH	entraîne changement de $\sigma_H$	pH $\approx$ PCZ	pH $\neq$ PCZ
complexes de surface avec petits ions	entraîne changement de $\sigma_p$	$\sigma_p \approx 0$	$\sigma_p \neq 0$
complexes de surface avec des polymères	entraîne changement $\sigma_p$ et/ou les associations particulières	liaisons avec polymères	répulsion électrostatique

$\sigma_H$  = densité de charge nette de surface du proton

PCZ = point de charge zero

$\sigma_p$  = charge nette totale particule

35/- Propriétés mécaniques - (pour mémoire)

- cohésion: résistance à la pénétration et à l'écrasement. La cohésion des sols à allophane est bonne à l'état humide naturel, mais devient faible par séchage. Par réhydratation, il n'est pas possible de revenir à la cohésion initiale.

- compressibilité - compaction: la compressibilité exprime une contrainte provoquant un déplacement d'eau. La compaction amène une légère augmentation de la densité apparente et une baisse de l'eau retenue. Lors de la resaturation, le taux de l'eau est diminué.

- plasticité - liquidité - la plasticité se mesure par la déformation permanente conservée par les échantillons d'andosols (indice d'Atterberg) après séchage. L'indice de plasticité est peu élevé. Par contre, on observe une haute limite de liquidité, > 200% pour beaucoup d'andosols (ces indices sont profondément modifiés sur échantillons séchés air).

- adhésivité: l'adhésivité traduit les forces de frottement. Elle est faible pour les andosols par rapport aux argiles cristallines.

- ténacité: résistance à l'avancement des engins de labours. Pour les andosols, la résistance est basse.

IV/- PROPRIETES CHIMIQUES ET PHYSICO-CHIMIQUES DES ANDOSOLS -

Les propriétés chimiques des andosols sont influencées par les matériaux parentaux, les conditions d'environnement, la durée d'altération et découlent en grande partie, comme les propriétés physiques, de la nature des substances faiblement cristallines qui dominent et dont la présence confère à ces sols une importante réactivité de surface. Le séchage change drastiquement les propriétés. Il faudra, chaque fois que cela est possible, opérer sur échantillons frais conservés dans leur humidité d'origine.

/ Résumé /

PROPRIETES PHYSIQUES DES ANDOSOLS -

Elles sont modifiées par séchage à l'air de manière irréversible.  
Effectuer les analyses sur sol dans son humidité naturelle.

- D.A. < 0.85 (humidité à 1/3 bar)
  
- surface spécifique (allophane : 700 à 1000 m<sup>2</sup>/g EGME - 300 à 700 m<sup>2</sup>/g (N<sub>2</sub>)  
élevée ( imogolite : 900 à 1100 m<sup>2</sup>/g EGME - 300 à 700 m<sup>2</sup>/g (N<sub>2</sub>))
  
- Capacité de rétention eau très élevée (dessiccation irréversible).  
pF 15 bars > 20% peut atteindre plus de 150%  
pF 1 bar jusqu'à 300%
  
- Granulométrie- mise en suspension par ultra-sons dans milieu OH<sup>-</sup> ou H<sup>+</sup>.
  - séparation des sables (gros et fins) et limons grossiers possible
  - séparation limons fins et fibres imogolite difficile.

41/- L'accumulation des substances allophaniques est accompagnée par une importante mobilisation de matières organiques, particulièrement dans les horizons de surface en raison des interactions entre humus, allophane et sesquioxydes.

Dans le milieu naturel, la floculation de l'argile permet la cimentation. La matière organique sert d'agent de liaison pour la cohésion des particules d'argile, à travers des liaisons H<sup>+</sup> et par coordination avec des cations polyvalents.

L'union de la matière organique et de l'allophane, grâce aux complexes organo-minéraux, donne une haute stabilité aux agrégats qui peuvent même résister aux ultra-sons. Les complexes formés semblent protéger la M.O. de l'attaque microbienne, ce qui, en ralentissant le turnover, accélère le stockage de M.O. (dans les molécules chélatées, les composés organiques sont physiquement et stériquement moins accessibles aux enzymes microbiens, si destruction < formation → accumulation. Certains auteurs n'hésitent pas à dire que l'allophane serait capable de catalyser l'altération des acides fulviques mobiles en acides humiques peu mobiles). Cette accumulation de grandes quantités de matières organiques confère une couleur foncée à certains andosols, d'où le nom japonais (An = sol, do = noir).

La teneur en matière organique peut dépasser 40% dans les horizons de surface d'andosols typiques. Les charges positives de l'allophane sont neutralisées par les acides humiques et les complexes allophane-acides humiques sont électro-positifs.

Le fer et l'alumine provenant de la décomposition des minéraux originels forment aussi des liaisons stables avec les substances humiques, mais il faut une concentration de Al suffisante pour saturer et neutraliser les composés humiques afin de bloquer les composés secondaires avant leur migration.

Si les rapports Al/M.O. sont élevés, il y a immobilisation.

Si au contraire les rapports Al/M.O. sont bas, il y a une plus grande mobilité et donc une immobilisation moindre.

En général, on observe des teneurs en matières organiques de 5 à 15% et de 1 à 5% en profondeur, mais dans les sols de cendres rajeunis, ou sous climat à saison sèche marquée, ce taux pourra être plus faible.

ANDOSOLS  
relations climat-végétation  
exemple: Equateur

Climat		végétation	CZ
pluviométrie	température		
4000mm	8-10°C	prairie alti- tude	7-13
1000mm	12-15°C	forêt	3-4
3000mm	15-20°C	forêt humide	13-16
2000mm	18-21°C	forêt perhumide	7-10

Le rapport C/N est très variable, entre 8 et 20.

En climat d'altitude froid et humide, ce rapport dépasse généralement 14 ou 15.

En zones tropicales et tempérées dont les sols sont à un pH moyennement acide, on trouvera plutôt des C/N < à 13.

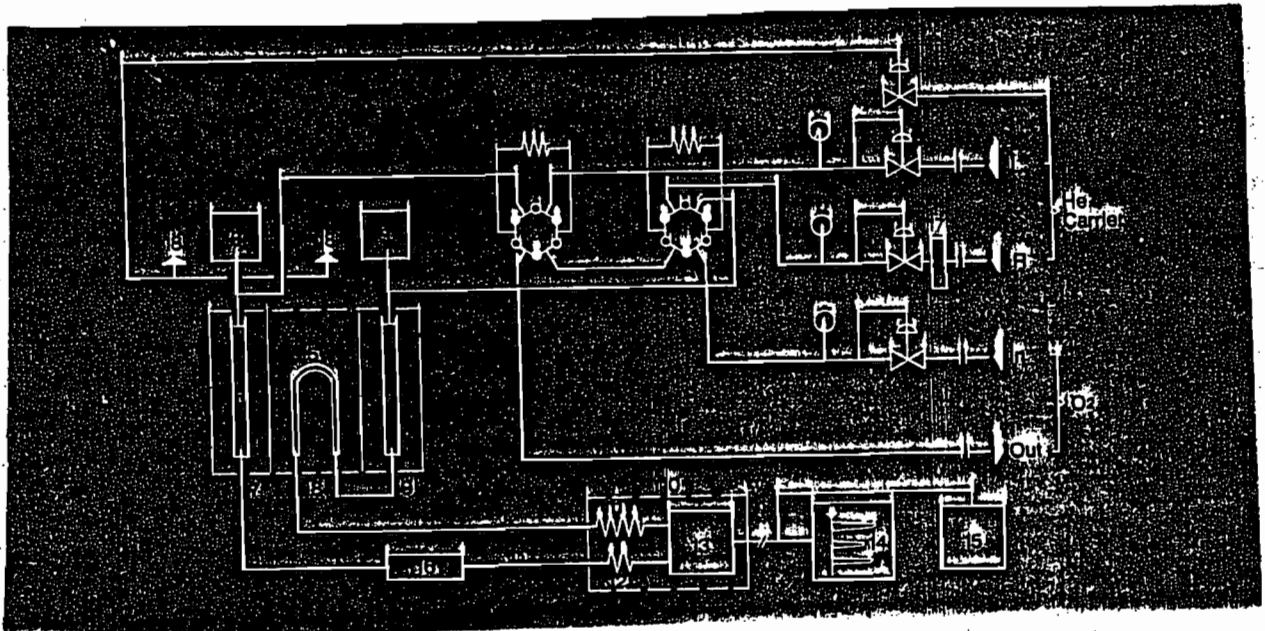
.../...

District	Number of samples	Uncultivated soil		Cultivated soil	
		C (%)	C/N	C (%)	C/N
Northern	9	1-19	8-21	5-16	14-20
6-12°C <sup>b</sup>		13.5	15.8	9.0	16.0
800-1800 mm <sup>c</sup>		(±3.7)	(±3.6)	(±3.8)	(±2.4)
Central	9	9-20	14-18	4-13	11-16
12-16°C		12.9	15.8	7.6	13.7
1200-2400 mm		(±3.7)	(±1.5)	(±2.7)	(±2.1)
Southern	8	7-20	13-21	3-11	13-21
16-17°C		14.5	16.5	7.3	15.5
1800-2500 mm		(±5.5)	(±2.7)	(±2.8)	(±3.1)

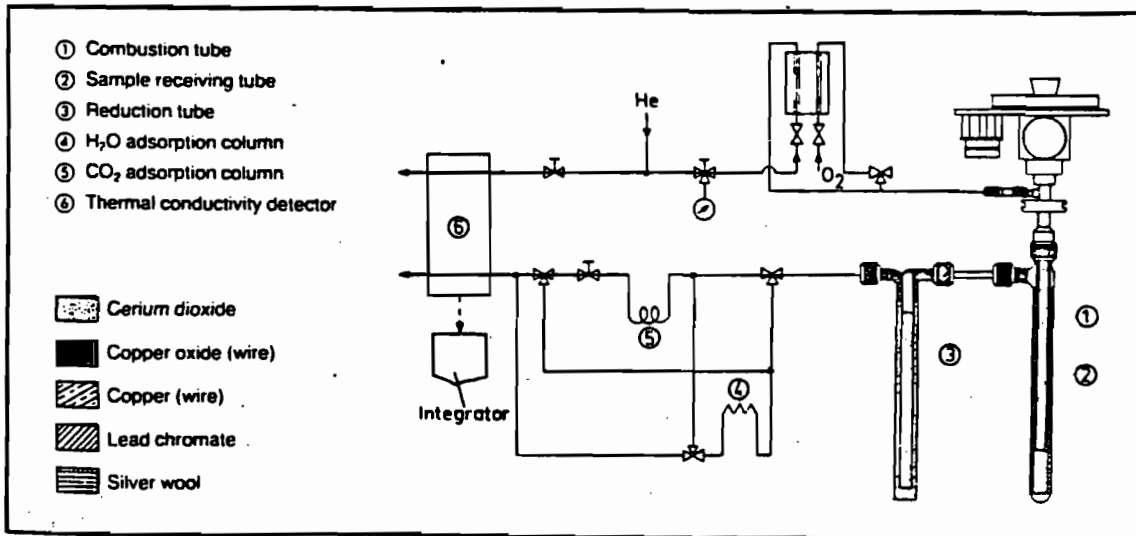
andosols du Japon - contenu en C et rapport C/N  
(sols vierges et cultivés)

Ces rapports sont établis grâce à l'analyse de N Total par analyse Kjeldahl (voie humide - minéralisation par H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> en présence de catalyseur) et grâce à l'analyse Totale de C par oxydation en milieu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-bichromate de K et dosage par oxydo-réduction.

On peut aussi utiliser des matériels type CHN qui mettent en jeu une combustion dans un four en présence de catalyseurs, une séparation de CO<sub>2</sub> et N produits par chromatographie gazeuse et détermination des éléments par catharomètre, IR, ... etc ...



- |                                       |                                  |
|---------------------------------------|----------------------------------|
| 1. Oxygen injection valve (CHN)       | 10. Thermostated oven            |
| 2. Oxygen injection valve (S)         | 11. Chromatographic column (CHN) |
| 3. Samplers                           | 12. Chromatographic column (O/S) |
| 4. Combustion reactor (CHN)           | 13. Detector                     |
| 5. Reduction reactor (CHN)            | 14. Recorder                     |
| 6. Pyrolysis/combustion reactor (O/S) | 15. Integrator                   |
| 7. Pyrolysis/combustion furnace (O/S) | 16. Trap                         |
| 8. Reduction furnace (CHN)            | 17. Doping system                |
| 9. Combustion furnace (CHN)           | 18. Purge                        |



Functional Diagram: Simultaneous CHN Determination

Le rapport (acides humiques/acides fulviques) peut aussi varier en fonction des conditions de formation (climat, végétation, teneurs en C, ...).

par exemple: à Java: basse altitude AH/AF < 0.2  
zone tropicale

altitude moyenne AH/AF = 0.5

climat froid  
altitude AH/AF > 1  
perhumide

On peut aussi utiliser le rapport (absorption C AH/absorption C AF) pour étudier le taux d'humification.

Humus content (%)	Number of samples	C/N ratio	HE/HT <sup>a</sup> (%)	C <sub>h</sub> /C <sub>f</sub> ratio	Δlog K <sup>c</sup>
<10	3	16.1	68	0.98	0.619
10-20	20	16.3	66	1.22	0.561
20-30	17	19.0	72	1.65	0.530
>30	6	20.1	73	2.07	0.515

Andosols du Japon - exemple de résultats d'analyses de l'humus -

HE humus extrait par NaOH 0.1M

HT humus Total

C<sub>h</sub> carbone acides humiques

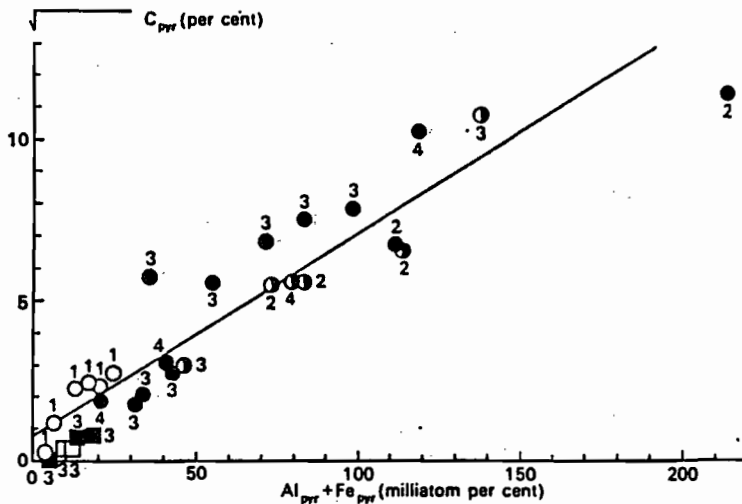
C<sub>f</sub> carbone acide fulviques

Δ log K = log K<sub>400</sub> - log K<sub>600</sub>

400 et 600 = absorbance des solutions acides humiques à 400 et 600nm

Les extraits sont donc étudiés par absorption dans le spectre visible. On peut aussi utiliser la spectroscopie IR, les composés organiques à hauts poids moléculaires montrant une forte absorption des chaînes aliphatiques (C-H) et une faible absorption des groupes COO. Les formes des constituants minéraux et organiques, présents dans des complexes organo-minéraux, sont étudiées grâce à des extractions semi-sélectives (voir p.49-50) qui peuvent procurer des informations sur les liens qui les unissent.

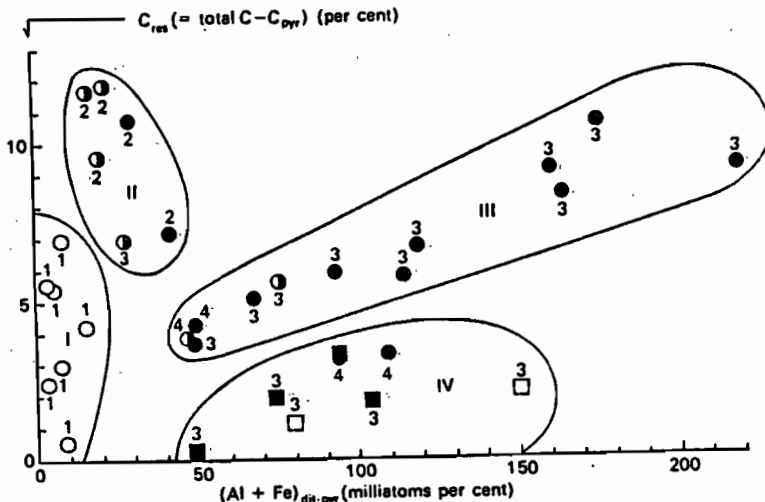
- le pyrophosphate de sodium est un réactif qui permet d'extraire Al et Fe de leurs complexes organiques. Il y a une relation linéaire entre C et (Al + Fe) extraits par ce réactif ce qui semblerait indiquer un complexe stochiométrique métal-C de 0.17 à 0.23.



Andosols - relation entre C extractible au pyrophosphate et (Al+Fe)

- sol jeune horizon A<sub>1</sub>    □ (B)
- sol ancien A<sub>1</sub>b    ■ (B)b
- 1 = < 1000 ans
- 2 = < 2500 ans
- 3 = 2500 à 5000 ans

- le dithionite-citrate est un bon réactif pour extraire Al et Fe des oxydes "libres" de fer et de leurs complexes organiques.



Andosols - relation entre C résiduel (Total C - C pyro) et (Al + Fe) extractibles par dithionite-citrate - (Al + Fe) extractibles par pyrophosphate.

- Les sols se regroupent en 4 zones:
- I = sols < 1000 ans
  - II = sols < 2500 ans
  - III = sols 2500 à 5000 ans
  - IV = sols de profondeur 2500 à 5000 ans

L'humus jeune semble présenter une basse possibilité de complexation pour Al et Fe et n'est pas extrait par le pyrophosphate. En évoluant dans le temps, il acquiert la possibilité de complexer Al et Fe et devient extractible avec le pyrophosphate.

42/- Propriétés électro-ioniques - Réaction du sol -  
Complexe absorbant -

421/- charges électriques caractéristiques des andosols -

Les andosols se caractérisent par la dominance de charges variables (dépendantes du pH) et l'absence de charges permanentes importantes.

Les sols présentent une forte capacité tampon.

Les charges variables gouvernent les réactions chimiques dues à l'argile, mais aussi à la matière organique dans les composés organo-minéraux. Elles varient avec le pH, la force ionique, la composition de la solution de sol. Les charges peuvent être négatives, positives ou nulles; le signe de la charge orientera donc les réactions:

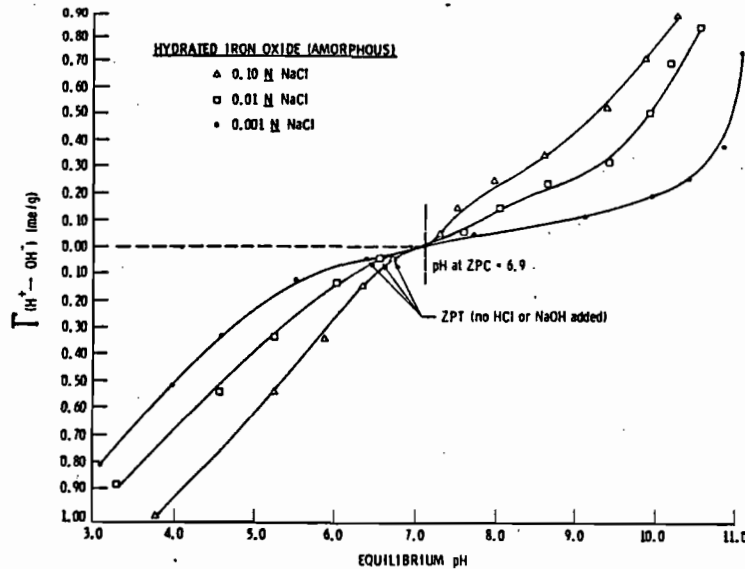
- les charges négatives sont responsables des réactions d'échange de cations,
  - les charges positives " " " " " " " " " " " "
- d'anions.

Les composés peuvent avoir des charges antagonistes (plus faibles que l'allopmane) ou synergiques (plus élevées que l'allopmane).

L'interaction argile-acides humiques peut provoquer la création de surfaces supplémentaires comportant des groupes acides fonctionnels qui contribuent à augmenter la forte charge négative de l'argile. Les oxydes et oxyhydroxydes de Fe, Al et Si peuvent aussi présenter des charges dépendantes du pH. La surface de ces oxydes peut contenir des ions qui ne sont pas complètement coordonnés, ce qui provoque des surfaces chargées électriquement. Placées dans un milieu aqueux, ces charges sont balancées par la chemisorption de l'eau. H<sub>2</sub>O se dédouble en H<sup>+</sup> et OH<sup>-</sup> et forme des surfaces hydroxylées. Des charges vont se développer sur ces surfaces au travers de dissociations amphotères. Les charges négatives peuvent être mesurées par la CEC (voir ci-dessous), mais il est plus intéressant d'établir des courbes de titration en fonction du pH et de la concentration d'un électrolyte.

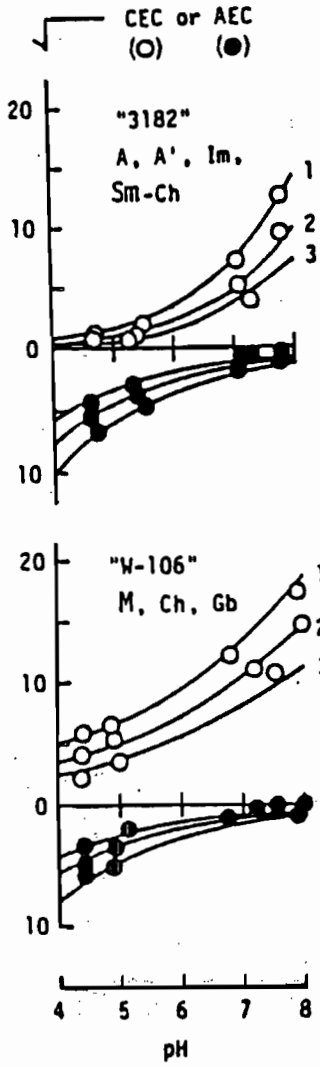
Le Point de Charge Zéro est le pH pour lequel la densité de charge nette est nulle.

La charge de surface  $\sigma$  varie avec la concentration en électrolyte. Quand le pH = PCZ, le potentiel de surface et la densité de charge nette deviennent égaux à 0 en regard de la concentration en électrolyte. C'est le point auquel se croisent les courbes de titration pour différentes concentrations en électrolyte; c'est le Point Zéro de Titration (PZT). Si l'échantillon a été préalablement saturé par un électrolyte indifférent (par NaCl, par exemple), PCZ = PZT. Ce point, pour les sols à allophane se situe entre pH 3 et 6 environ. Il dépasse 7 pour les oxydes.





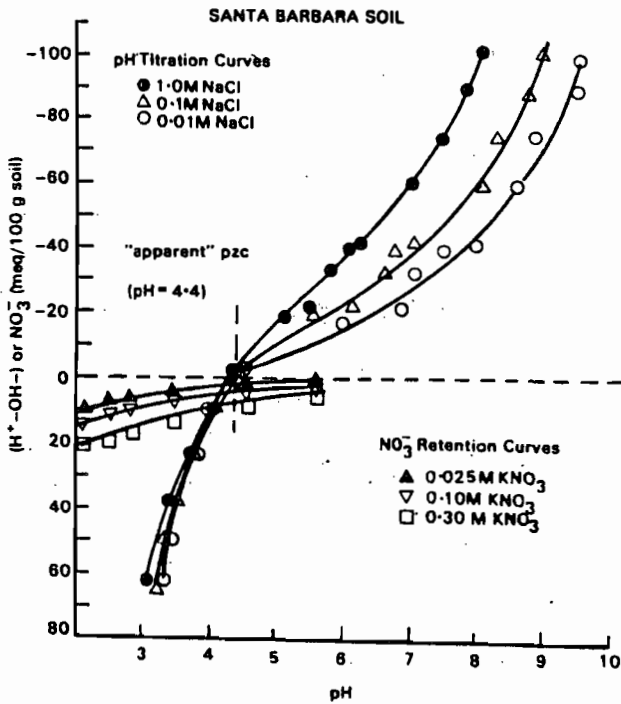
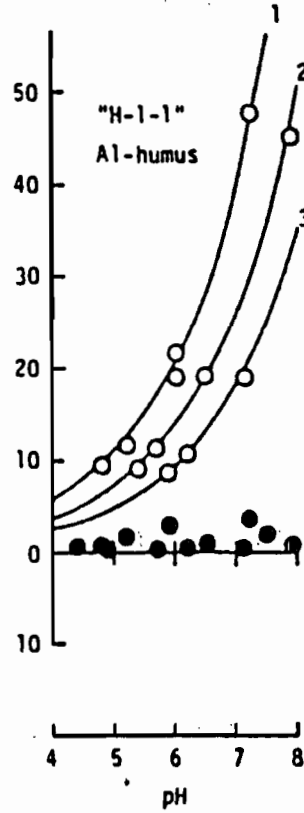
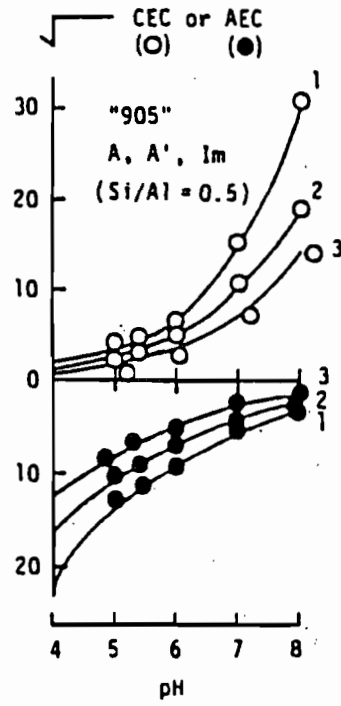
Les charges associées aux constituants allophaniques sont responsables de propriétés importantes comme la stabilité des agrégats, la rétention des ions. La mesure de ces charges se fait par potentiométrie sur des échantillons préalablement saturés par un électrolyte. Un potentiographe associé à une burette automatique distribue le réactif acide ou basique très lentement dans la suspension de sol dans l'électrolyte indifférent, à concentration variable. Le point de croisement indique le PTZ-PCZ.



Charges caractéristiques d'andosols du Japon:

1)-  $\text{NH}_4\text{Cl}$  0.1M  
2)- " 0.02M  
3)- " 0.005M

CEC en mé % g  
AEC en mé % g



Courbe de titration en fonction du pH  
et courbe de rétention des nitrates

Andosol Santa Barbara (Colombie)

Tableau 35

422/- capacité d'échange cationique -  $\Delta$  CEC -  
cations échangeables - coefficient de saturation -

CEC - L'analyse de la CEC dans les sols à allophane est très difficile en raison de l'existence des charges dépendantes du pH.

Le séchage à l'air modifie le comportement de ces sols comme pour les autres propriétés.

La proportion des sites actifs (vraisemblablement les groupes  $\text{Si-OH}$ ) pouvant retenir des ions échangeables dépend fortement de la nature de l'électrolyte utilisé pour le déplacement (cation ou anion), de sa concentration, de sol pH, de sa température, du rapport volume réactif/sol, de l'importance et de la charge des ions déplacés, de la M.O. particulièrement à certains pH, des réactifs utilisés éventuellement pour l'élimination de l'excès d'ions déplaçants (éthanol, etc ...) qui modifient les constantes diélectriques.

VARIATIONS DE LA CAPACITE D'ECHANGE DE CATIONS EN FONCTION DU pH  
DE LA SOLUTION SATURANTE D'ACETATE D'AMMONIUM NORMALE, POUR DEUX  
SOLS A ALLOPHANE SECHES AIR (humidite voisine de 18 %).

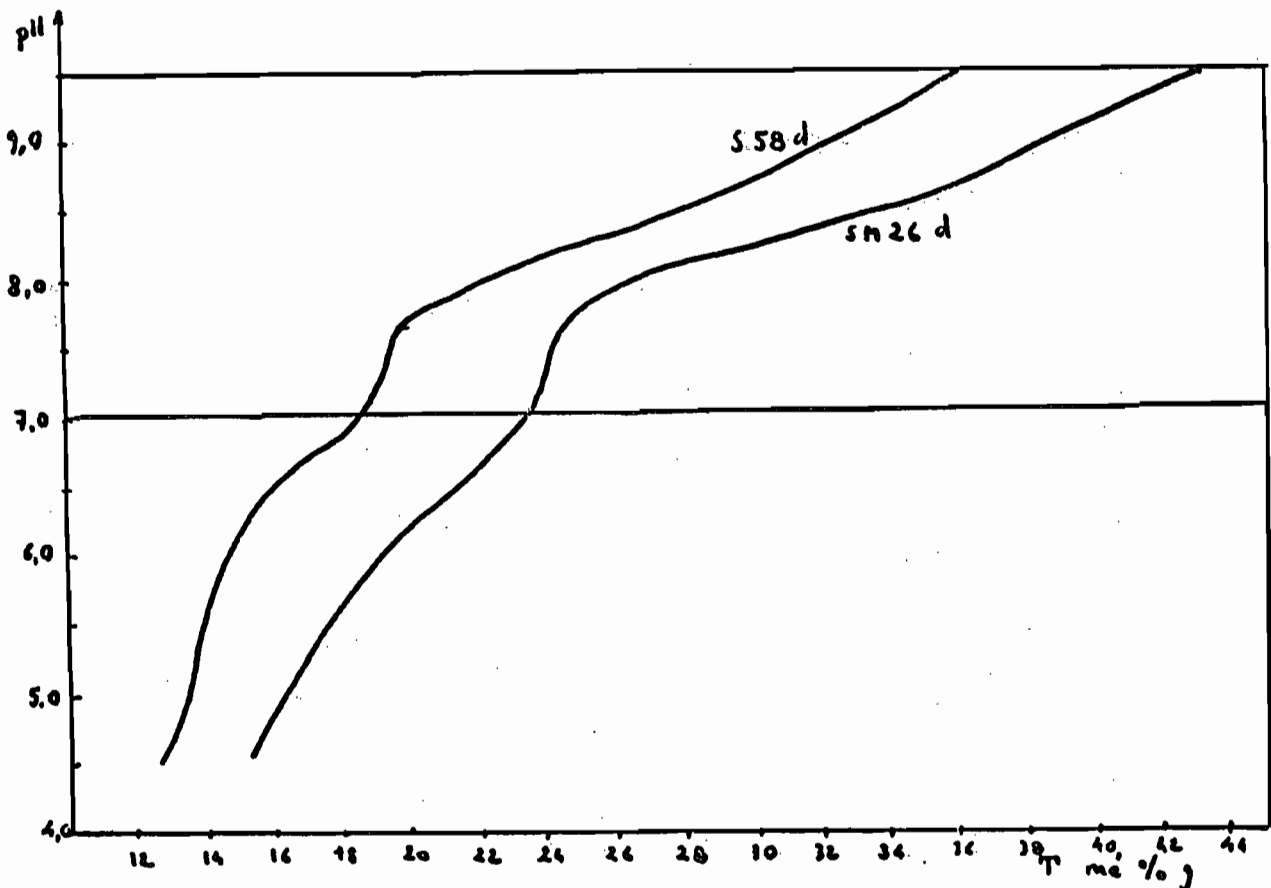


Tableau n°36

Comparaison de la capacité d'échange cationique de sols  
frais ou séchés air traités par méthode JACKSON ou SEGALEN

SOLS FRAIS									
Classifica- tion sols	N° Ech.	H % (1)	T NH <sub>4</sub> mé % g			Après 1 trai- tement JACKSON		Après 3 SEGALEN	
			sur sol brut			pH 7,0	résidu %	pH 7,0	résidu %
			pH 7,0	pH 4,0	pH 9,0				
Allophane	Neufchateau	80.1	46	37	56	56	99.9	6	55
"	Matouba	62.0	33	97	43	39	99.9	5	69
"	SM 25 b	85.5	41	29	51	41	99.9	6	73
"	SM 26 d	162	82	-	-	96.7	99.9	4.8	-
"	SM 26 d	144	79	70	97	84.0	99.9	4	38
"	SM 25 c	140	62	-	-	82	99.9	4.6	-
"	SM 25 c	127	60	56	82	67	99.9	4	58
"	E 150	114	64.6	63.6	82.5	-	-	3.0	-
"	E 150	97	60	46	76	70	99.9	3	46.8
"	E 151	109	55	52	75	-	-	6	-
"	E 151	89	41	32	50	44	99.9	6	71.6
"	E 152	101	55.5	55.7	75	-	-	5	-
"	E 152	79.5	53	48	71	59	99.9	5	64.8
"	M 188 b	67.8	57.0	-	-	68.3	-	87.4	-
"	MR 144 b	27.0	16.5	-	-	12.5	-	5.5	-
"	SM 53	62.94	47	-	-	83.8	-	7.6	-
"	MR 145 a	22.65	12.3	-	-	20.3	-	3.5	-
"	MR 145 b	36.36	16.5	-	-	34.7	-	3.2	-
"	SM 51 b	48.41	42.4	-	-	63.3	-	22.3	-
Halloysite	SM 52 b	36.00	34.00	-	-	46.7	-	24.8	-
"	N 93 c	47.93	76.0	-	-	105.97	-	33.13	-
SOLS SECHES AIR									
Allophane	SM 25 c	6.6	-	-	-	29.5	99.0	-	-
"	MR 50	4.7	13.0	-	-	17.5	94.6	-	-
"	E 152	10.8	-	-	-	46.4	97.2	-	-
"	MR 4 a	6.2	22	-	-	29.4	93.2	-	-
"	MR 4 b	7.2	22	-	-	40.9	96.8	-	-
"	MR 39 a	4.2	14.5	-	-	19.6	93.6	-	-
"	E 46 g	10.2	29.70	-	-	15.8	100.00	-	-
Allophane +	E 102 a	6.8	31.0	-	-	14.6	95.6	-	-
Halloysite	N 81 b	9.9	53.0	-	-	69.1	98.8	-	-
Andeptic	E 165 b	2.5	17.0	-	-	12.5	97.5	-	-
Hapludent	E 162	6.7	34.0	-	-	33.0	93.7	-	-
"	E 171 a	1.3	10.0	-	-	8.1	98.6	-	-
"	E 172 a	0.6	5.0	-	-	4.0	97.0	-	-
"	E 172 b	1.5	9.0	-	-	7.4	97.7	-	-
Halloysite	CR 13 c	17.18	-	-	-	39.08	-	25.38	-
"	SM 11 b	12.8	25.0	-	-	45.5	100.00	-	-
"	TE 5 b	9.5	23.0	-	-	37.1	98.2	-	-
"	N 86 b	18.1	73.0	-	-	98.0	100.00	-	-
Sols fer- ralitiques	L 415 b	5.35	13.0	-	-	15.44	-	21.3	-
"	L 201 c	8.31	15.0	-	-	26.72	97.9	22.79	-
"	L 204 c	7.66	19.0	-	-	31.53	100.0	21.76	-
"	CR 14 b	10.20	23.0	-	-	22.96	-	19.47	-
sols rouges sur calcai- res (Bau- xitique)	H 30 b	9.0	-	-	-	65.1	87.5	-	-
"	H 31 b	10.6	-	-	-	79.5	95.8	-	-
"	H 1 a	2.0	-	-	-	53.8	94.9	-	-
"	H 41 a	6.5	-	-	-	40.0	97.2	-	-
"	H 38 b	4.2	-	-	-	20.6	92.3	-	-

Les phénomènes d'interfaces solide-liquide seront aussi influencés par les prétraitements éventuels:

- élimination ménagée d'hydroxydes de fer et d'aluminium pouvant inactiver certains sites d'échange ou en créer d'autres en provoquant une redistribution des charges (voir tableau 36).
- broyage trop énergique augmentant les surfaces de contact.
- utilisation de réactifs pouvant provoquer des fixations sélectives anioniques ( $\text{NH}_4\text{F}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ), ou extraire des ions  $\text{Al}^{3+}$ - $\text{H}^-$  (acidité d'échange). Dans ces conditions, pour les andosols, tout résultat de capacité d'échange non accompagné des conditions complètes de réalisation n'a aucun sens.

Les méthodes que l'on peut utiliser font appel au même principe:

- saturation par un cation électrolyte échangeur.
- élimination de l'excès de ce cation.
- déplacement du cation fixé par un autre cation.
- dosage du cation fixé et extrait.

On peut opérer en système tamponné ou non tamponné, en tenant compte de la réversibilité de l'échange, de la sélectivité et de l'affinité relative des systèmes cations-anions (voir tableau 37), ou on utilisera éventuellement des variables pouvant conduire à des effets de tamis moléculaires (impossibilité stérique - exclusion d'ions).

#### Andosols

Echange avec cobaltihexamine (gros ion métallique non tamponné)

N° Echantillon	T cobaltihexamine mé %g			T. $\text{NH}_4$ mé %g pH 7,0			TCO/ $\text{TNH}_4$	TCO/ $\text{TNH}_4$	TCO/ $\text{TNH}_4$
	Frais	Lyophi- lisé	Séché air	Frais	Lyophi- lisé	Séché air	Frais	Lyophi- lisé	Séché air
Bois Riant	7.00	-	7.00	49.00	-	-	0.14	-	-
Katouba	13.00	16.00	17.00	43.00	35.00	26.00	0.30	0.45	0.65
Neufchateau	5.00	6.00	6.50	44.00	28.00	21.75	0.11	0.21	0.30
B 570 c	18.00	-	17.50	22.50	-	22.50	0.80	-	0.78
B 570 f	17.50	-	11.00	20.00	-	20.00	0.87	-	0.55
M 188 b	6.50	3.00	5.00	57.00	25.50	18.25	0.11	0.11	0.27
MR 145 a	5.00	5.00	-	13.00	10.75	10.50	0.38	0.46	-
MR 145 b	4.00	4.00	-	25.00	12.25	10.25	0.16	0.32	-
Tamis moléculaire 4 Å	-	-	3.00	-	-	486.25		-	0.006
5 Å	-	-	1.3	-	-	275.62		-	0.005

(Poids constant équivalent 2 g séché 105°C)

**Comparaison de sélectivité**  
 (T NH<sub>4</sub> - T Na - Déplacement par KCl)  
 (NH<sub>4</sub> 0.5N + Na 0.5N = N)

Colonne N° Echantillon	Etat du sol	T NH <sub>4</sub> mé % g 105°C	T Na mé % g 105°C	$\frac{T NH_4}{T Na}$	(T NH <sub>4</sub> + T Na) T mé % g 105°C
M 188 b	Séché air	10.75	7.49	1.43	18.24
MR 145 a	Séché air	6.00	3.91	1.53	9.91
MR 145 b	Séché air	7.50	3.91	1.91	11.41
Matouba	Séché air	16.50	12.28	1.34	28.78
Bois Riant	Frais	26.50	25.10	1.05	51.60
B 570 c	Frais	22.50	18.36	1.22	40.86
B 570 f	Frais	27.00	19.88	1.35	46.88

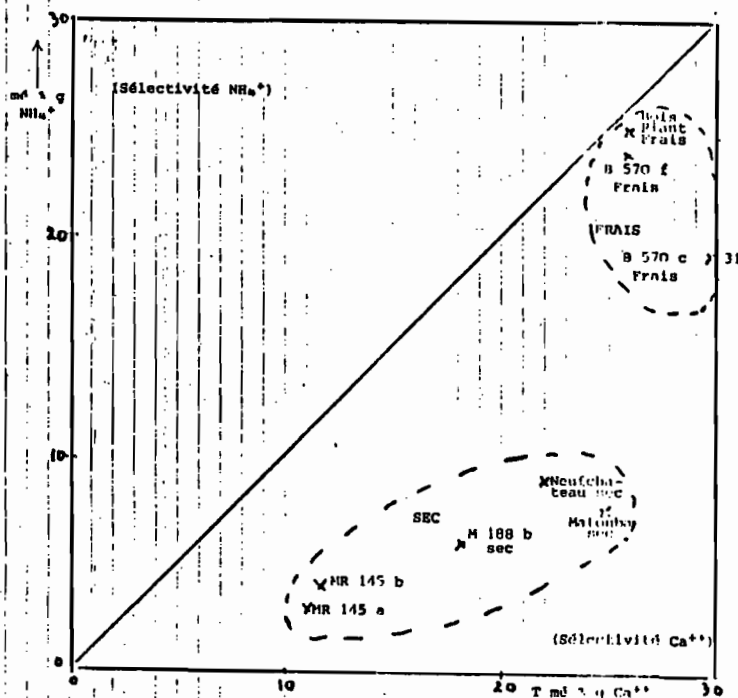
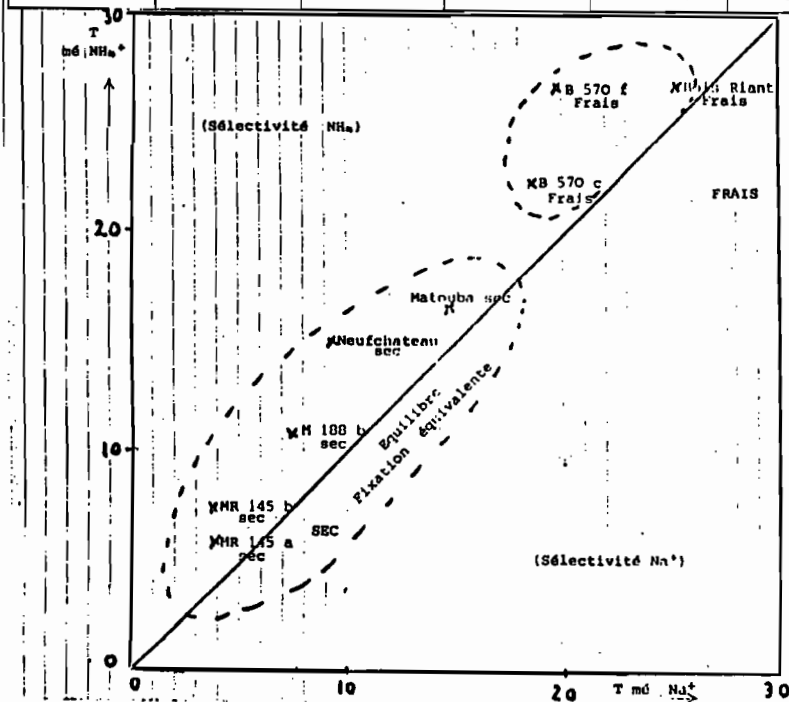


Tableau n°37

Les andosols, dont le Point de Charge Zéro est relativement élevé (entre 5 et 7 en moyenne), développent en-dessous du PZC des charges positives et une capacité d'échange anionique importante dans certains cas.

Au-dessus du PCZ, ils voient leurs charges négatives s'accroître fortement et donc leur CEC s'élever rapidement.

Les valeurs trouvées pour les andosols en milieu acétate d'ammonium tamponné à pH 7.0 peuvent varier de 30 à 100 mé p.100g.

En utilisant l'hydroxyde de baryum à pH 8.2 les valeurs sont bien supérieures.

Si on opère en milieu non tamponné, le réactif, en raison du fort pouvoir tampon du sol, agit un peu en-dessous du pH du sol et donne des valeurs beaucoup plus basses, mais proches de la réalité.

Δ CEC - On mesure la capacité d'échange à pH 3.5 et 10.5 pour caractériser les sols allophaniques.

A pH 3.5, les valeurs sont faibles, mais peuvent devenir très élevées à pH 10.5. Cependant, ce pH de 10.5 risque de permettre la solubilisation de quantités non négligeables de matières organiques<sup>®</sup>. Les déterminations à pH 3.5 et 10.5 se font dans 2 réactifs très différents (acétate-acide acétique et carbonate de sodium 2%). On préfère souvent opérer avec un même réactif tampon à pH 4, 7 et 9, en jouant seulement sur H<sup>+</sup> et OH<sup>-</sup>. Avec ce milieu, les variations sont faibles avec des kaolinites ou montmorillonites, mais restent élevées avec les sols à allophane. Une représentation graphique montre tout de suite les sols contenant des aluminosilicates du type allophane qui développent de fortes charges négatives à pH élevé (voir tableaux n°38 et 39).

CEC dépendante du pH - Pour différencier les charges permanentes des charges variables, on peut utiliser:

$$\frac{\Delta \text{ CEC (pH 4 et 9) } \times 100}{\text{CEC maxima}} \quad (\text{P. QUANTIN 1982})$$

Ce taux dépasse 40% dans les andosols et permet de classer ceux-ci suivant le régime sous lequel ils se sont formés:

régime USTIC < 50% (40 à 50)

régime UDIC = 50 à 70%

régime PERUDIC > 70% (70 à 80)

CATIONS ECHANGEABLES - Le taux de cations échangeables (surtout Ca<sup>2+</sup>-Mg<sup>2+</sup> et, faibles, K et Na sensiblement égaux, provenant de plagioclases alcalins. Mg<sup>2+</sup> peut être élevé si olivine) est généralement faible dans les andosols développés dans les régions humides, tempérées ou tropicales.

- Les dystrandeps ont une teneur basse (3 à 8 mé p.100g)

- Les hydrandeps des zones perhumides tropicales ont des teneurs à peu près similaires.

- Les eutrandeps développés dans les régions tempérées humides atteignent 10 à 15 mé.

En général, en régime perhumide, les sols jeunes, encore très dépendants des produits originels en voie d'altération, présentent des quantités de cations échangeables plus élevées que les sols plus anciens très lessivés.

De même, les sols formés en climat plus sec sont plus riches en cations échangeables que ceux formés en climat très humide.

---

<sup>®</sup> et des produits allophane like.

Variations de la capacité d'échange sur les sols à allophane et quelques autres sols à titre de comparaison, lorsque la solution saturante d'acétate est à pH 4, pH 7 ou pH 9 (milieu tamponné) NH<sub>4</sub>

	Eau naturelle	Capacité d'échange de base mé p. 100 sol sec 105°c			Observations
		à pH 4	à pH 7	à pH 9	
<b>Sols à allophane conservés humides</b>					
CR 8b	300	54	68	85	Surface
CR 8c	234	62	91	105	
CR 6a	195	60	68	123	
M 188b	175	31	57	62	
SM 53	170	40	47	68	
CR 10	170	37	77	89	
CR 11c	122	39	54	74	
CR 8a	118	51	53	83	
SM 51b	117	27	42	54	
Neufchateau	100	31	44	60	
SM 26d	100	23	44	49	Surface
MR 144b	100	12	16	28	
SM 26c	75	22	32	48	
M 102b	74	17	37	46	
CR 11a	67	37	48	77	
Matouba	66	29	43	54	
CR 11b	64	34	42	64	
MR 145b	64	11	25	27	
SM 25b	50	18	37	45	
MR 145a	34	6	13	17	
<b>Sols à allophane séchés à l'air</b>					
SM 26d	8	15	23	38	
SM 25c	a	16	22	27	
S 58	18 %	13	19	32	
<b>Halloysite hydratée</b>					
N 86b	60 %	64	78	87	
<b>Sols à halloysite brun-rouille sur cendres - sols eutrophes séché air</b>					
SM 11b	5	29.3	36	41	
TESb		25	27.7	30	
BT (1)	a	27	31	31	
BT (2)	8 %	27.5	32	32.7	
<b>Sols rouges montmorillonitiques - séché à l'air</b>					
H 30b	6	34	41	46	
H 31b	a	51	54	56	
Lv 21c		57	61	63	
Lv 61c	12 %	56	59	61	
<b>Sols ferrallitiques à Kaolinite ou halloysite séché air</b>					
Sarde (1)	5	17	18	21	
Sarde (2)		20.5	21.6	21.3	
1201 (1)	a	26.3	27.5	29	
1201 (2)	6 %	20	21.3	21.9	

Tableau n°38



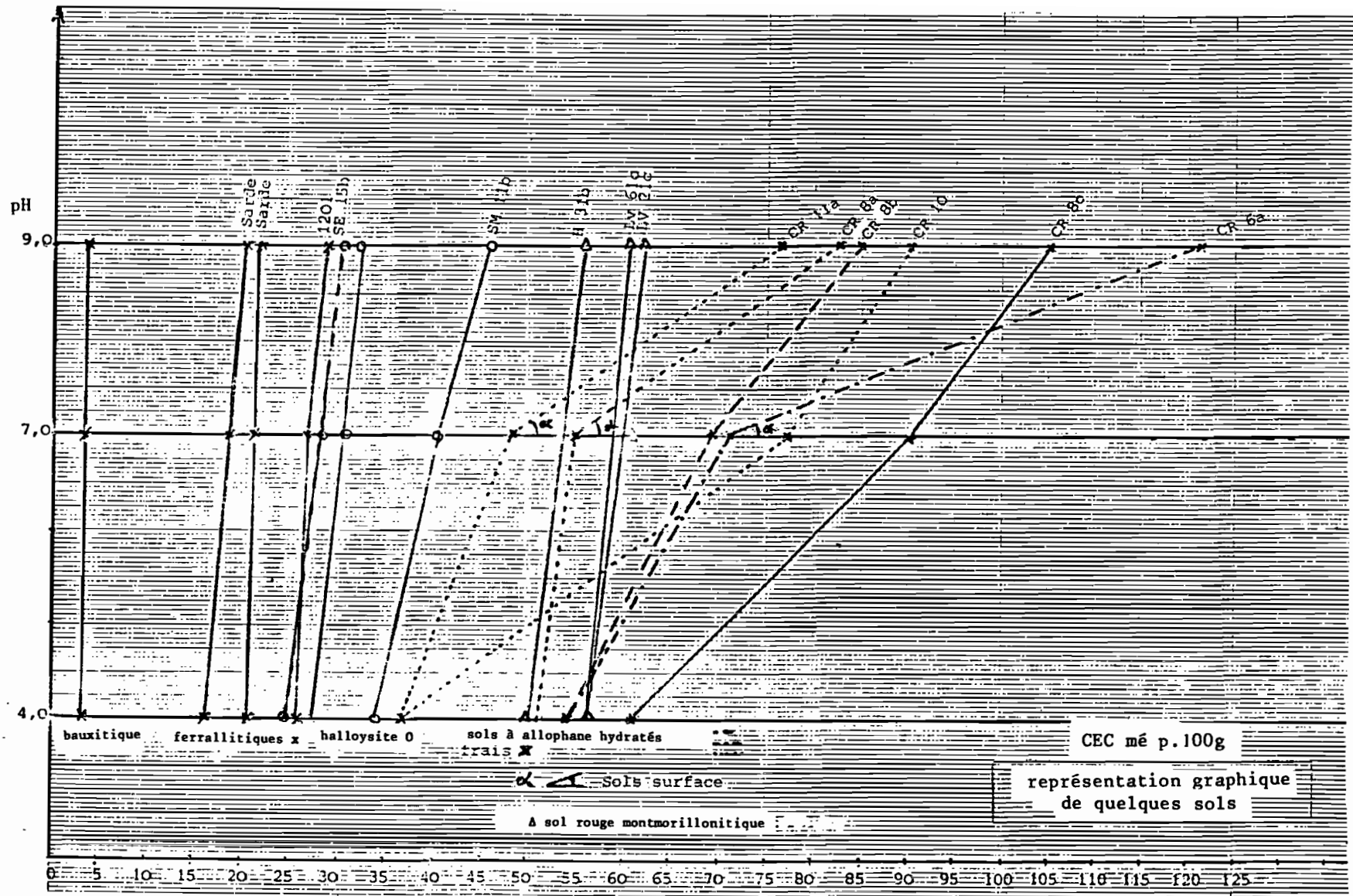


Tableau n° 39

COEFFICIENT DE SATURATION -

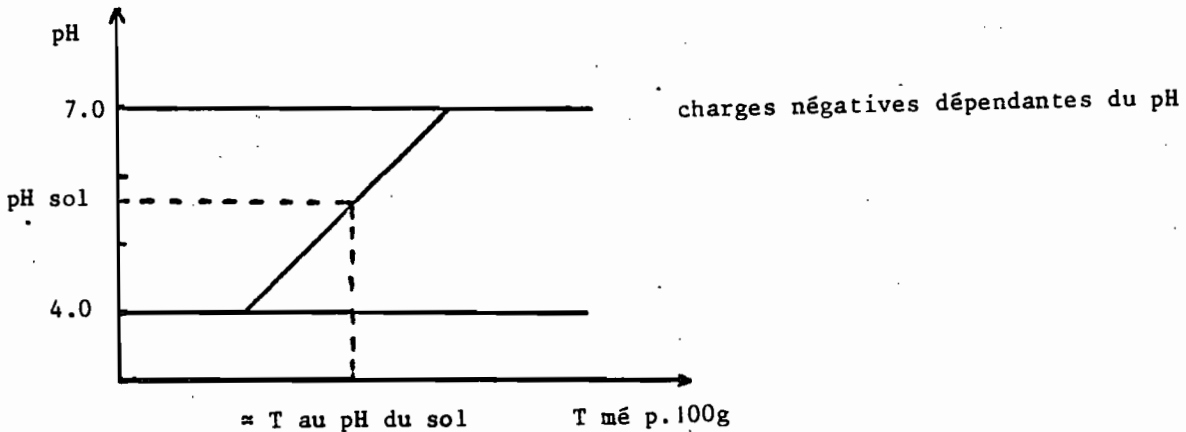
$$V = \frac{S}{T} \times 100$$

(S = somme cations échangeables  
(T = capacité échange cationique

Le calcul du coefficient de saturation est difficile en raison de la variabilité de la CEC en fonction du pH.

Le coefficient de saturation ne peut refléter la véritable saturation du sol lorsqu'on utilise la CEC à pH 7.0 ou au-dessus.

Il faudrait effectuer le calcul avec la CEC réalisée au pH du sol.



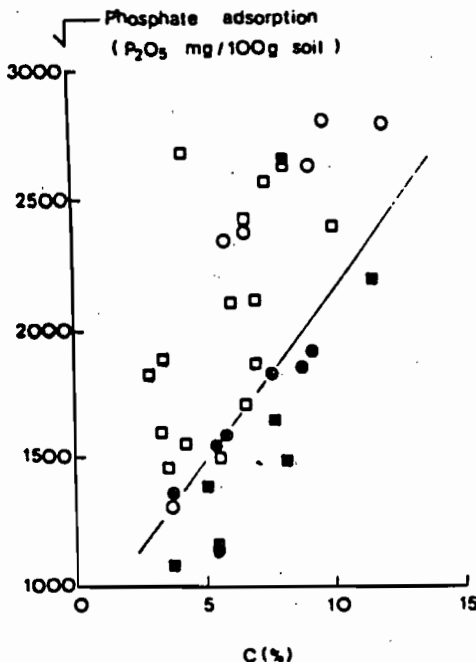
exemple: CR 6a = hydrandept perhydraté de région tropicale (1200m) (Costa Rica)

( 55 mé à pH 4.0	( Ca éch. = 1.67	( 4.2%
CEC ( 73 mé à pH 7.0	( Mg éch. = 0.30	V ( 3.2%
( 125 mé à pH 9.0	( K éch. = 0.23	( 1.86%
	( Na éch. = 0.12	
	<u>2.32</u>	

423/- capacité d'échange anionique des andosols -

Seuls les andosols, contenant de l'allophane et de l'imogolite, semblent posséder une forte capacité d'échange anionique. Cette valeur est, comme la CEC, dépendante du pH.

Elle contrôle une propriété importante pour les andosols cultivés: la rétention du phosphore et de la matière organique. Une relation existe entre la teneur en M.O. et l'adsorption de P des andosols.



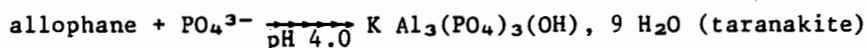
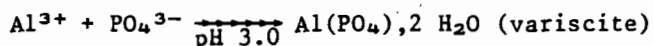
Relation entre le contenu en C et l'adsorption de P par les andosols.

On divise l'adsorption des anions en deux catégories:  
- l'adsorption non spécifique qui se réfère à une adsorption électrostatique. Cette fixation augmente avec l'abaissement du pH du sol (en-dessous de 8 et maximum vers pH 3.8). C'est le cas des anions comme les chlorures et les nitrates.

- l'adsorption spécifique qui se réfère à des liaisons covalentes sur les couches de coordination des atomes de Al et Fe. La fixation est solide, rendant l'échange par d'autres ions plus difficile.

○ □ ( andosol contenant allophane-imogolite  
● ■ ( sols d'altitude ne contenant que peu d'allophane

Ce mécanisme intervient dans la rétention des phosphates avec d'autres réactions de précipitation:



A pH 7.0, cette dernière réaction est ralentie, d'où "l'effet P" obtenu par chaulage localisé lors des fumures à la plantation. La fixation de P augmente avec le degré d'altération, la quantité de produits allophaniques et l'abaissement du pH en raison, semble-t-il, de l'activation de Al à la surface des colloïdes minéraux inorganiques. Les sols dérivés d'un même Tephra peuvent présenter une distribution de P différente suivant le régime hydrique.

A noter que la méthode de fractionnement de P (CHANG-JACKSON) n'est pas directement applicable aux andosols, en raison de la solubilité complète de  $\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  et de  $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  dans  $\text{NH}_4\text{F}$  0.5N à pH 7.0, ou dans  $\text{NaOH}$  0.1N et  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.5N (normalement considéré comme apatite).

Le pouvoir de rétention pour P des sols à allophane est quantifié par la mise en contact du sol avec une solution de  $\text{PO}_4^{3-}$ , puis dosage de P résiduel dans la solution.

Ce coefficient de sorption est utilisé comme un index de réactivité du sol pour P. Il exprime la perte d'assimilabilité de P pour l'agriculture. Cette fixation peut dépasser 3000mg de  $\text{P}_2\text{O}_5$  pour 100g.

Une valeur > 1500 indique au Japon, dans un contexte pédogénétique connu, un sol issu du volcanisme récent contenant de l'allophane.

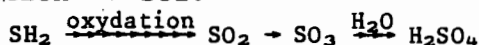
$$424/- \text{pH}_{\text{eau}} - \text{pH}_{\text{KCl}} - \Delta \text{pH} - \\ \text{pH}_{\text{NaF}} -$$

La détermination du pH doit se faire sur des sols conservés dans leur humidité naturelle. Le pH du sol est la résultante de l'action de différents facteurs: hydratation, hydrolyses, capacité en  $\text{H}^+$  à remplacer les autres cations grâce à son potentiel ionique élevé (Z/r), rapidité d'élimination des bases par lessivage, nature des produits résiduels et des produits néoformés, capacité des produits néoformés à s'échanger avec les bases.

L'acidité dans les sols à allophane prend naissance surtout sur les sites d'échange organo-minéraux, car l'allophane est un acide faible. L'influence de la M.O. est particulièrement sensible dans les sols de pays froids.

Les sols jeunes, dérivés de cendres volcaniques basiques, sont peu acides car il n'y a que peu de M.O. accumulée et le lessivage des bases est globalement, par unité de temps, peu important.

La présence de produits soufrés, près des volcans, peut provoquer l'acidification du sol:



- Le pH EAU est effectué en France sur un échantillon mis en suspension dans l'eau, dans un rapport 1/2.5 (20g + 50ml  $\text{H}_2\text{O}$ ). L'agitation doit être continue pendant la mesure pour maintenir les particules en suspension.

Le pH eau évolue tout au cours de l'année en fonction de l'activité biotique. Il se situe entre 4 et 6.5 (la moyenne étant entre 5 et 6), même dans les sols désaturés comme les hydrandepts ou les dystrandeps.

Le caractère acide est souvent plus marqué en surface, en raison de la présence de M.O., qu'en profondeur où les sesquioxydes de fer et aluminium possèdent un PCZ égal ou supérieur à 7.0 pouvant avoir une action plus importante.

Les cryandépts, formés sous climat froid perhumide, peuvent présenter un pH acide et une acidité d'échange non négligeable (pH < 4.0). La présence d'une acidité d'échange est quelquefois l'indice de l'existence d'argile 2:1 en quantité notable.

- pH KCl - Le pH KCl est généralement constant toute l'année. Il exprime la réaction du sol. La mesure s'effectue sur une suspension de sol dans le KCl N, dans un rapport 1/2.5.

- Δ pH - Avec le KCl, les valeurs trouvées sont plus basses que les valeurs trouvées dans l'eau en raison de la mise en solution d'ions H<sup>+</sup> déplacés par KCl. Exceptionnellement, en raison de la présence de minéraux amphotères alumineux, on trouve quelques cas où le pH se trouve augmenté.

L'abaissement peut varier de -0.5 à -2 unités pH, ou au contraire être nul.

Cette différence de valeur est exprimée par le Δ pH.

- pH NaF 1N - Le test terrain au NaF permet de mettre en évidence la libération des ions hydroxyles, mais il est insuffisant pour apprécier l'étendue de la libération des OH<sup>-</sup>.

Le pH NaF est réalisé sur le sol mis en suspension dans NaF 1N, au rapport 1/50. Le réactif représente donc un gros excès pour permettre la formation du complexe alumino-fluoré et donc le dégagement d'OH<sup>-</sup>. La réaction simplifiée peut s'écrire:



complexe  
alumino-fluoré

La libération d'hydroxyles par les gels d'alumine ou les alumino-silicates faiblement ordonnés est forte (pH > 9.0).

La réaction est donc rapide et intense.

Par contre, la libération de groupes hydroxyles à partir des gels de silice ou de fer est faible, ce qui donne une bonne spécificité.

Les valeurs de pH NaF sont bien corrélées avec l'aluminium extrait par le traitement dithionite-citrate.

Pour les andosols, la valeur trouvée doit être ≥ 9.4 en 2 minutes.

Elle peut atteindre jusqu'à pH 11.0, ce qui implique l'utilisation d'électrodes capables de donner une réaction linéaire à ce pH.

La vitesse de réaction est un indice intéressant. On lit souvent le pH à 1 minute, puis à 2 minutes. Si les valeurs à 1 minute sont presque aussi élevées qu'à 2 minutes, la présence de produits allophaniques caractéristiques très réactifs est forte.

Les sols très humifères donnent une réaction moins intense, les acides organiques absorbant une partie des OH<sup>-</sup>.

PROPRIETES CHIMIQUES DES ANDOSOLS -

Elles sont modifiées par séchage de manière irréversible.  
Effectuer les analyses sur sol dans son humidité naturelle.

- Matières organiques: teneurs élevées, accumulation humus.
- Charges électriques: PCZ élevé en général (entre pH 5 et 6).  
hautes charges variables dépendantes du pH.  
basses charges permanentes.
- CEC très variable dépendante du pH.  
relativement basse en milieu acide.  
élevée en milieu basique pouvant atteindre 150 mé p.100g
- Coefficient de saturation faible en raison des basses teneurs en cations éch.  
Difficile à établir avec la variabilité de CEC.
- AEC élevée pour certains sols:  
entraîne la rétention spécifique élevée du phosphore.
- pH eau (rapport 1/2.5) entre 5 et 6 en moyenne.  
pH NaF N (rapport 1/50), à 2 minutes > 9.4

/ Vocabulaire "ANDOSOLS" succinct /

*Synonymes français et étrangers*

TYPES de SOLS - Les concepts de classification étant différents, l'équivalence des termes ne peut être qu'approximative, certains ayant un sens restrictif et partiel, d'autres, au contraire, ayant un sens beaucoup trop large par rapport à un système donné.

/ ANDOSOLS / - ANDISOL (ICOMAND)  
ANDSO Soils (anglais)  
ANDSO Suelos, andosoles (espagnol)  
ANDSO Suoli (italien)  
ANDSOsolo (portugais)  
TALPETATE Soils (Nicaragua)  
HUMIC Latosols (Hawaï - ancienne classification USA)  
ACID Brown Forest Soils (Canada)  
SUELOS de Alofano (Argentine)  
TRUMAOS (Chili)  
SUELOS de Ando (Colombie)  
SUELOS Alofanicos (Colombie)  
Yellow Brown Loams (Nelle Zélande)  
Yellow Brown Pumice Soils (Nelle Zélande)  
SUELOS Andosolicos (Pérou)  
Black Color Soils of Andesite (Formose)  
Humic Allophanic Soils (  
Imogo Soils ( Japon  
Kuroboku (  
Tundra Soils with Perma Frost (URSS)

MINERAUX SPECIFIQUES -

allophane  
imogolite  
taranakite

MINERAUX INDURES (formes consolidées)

duripan (USA)  
cangagua (Equateur)  
talpetate (Nicaragua)  
kora (  
masa (  
bora ( Japon  
tuf induré  
  
padas (  
wadas ( Indonésie

## B I B L I O G R A P H I E

- GARRELS R.M., CHRIST C.L.  
Solution, minerals and equilibria  
Harper and Row (1965)
  
- KIM H. TAN  
Andosols  
Van Nostrand 1984
  
- GAUTHEYROU J., GAUTHEYROU M., COLMET DAAGE F.  
Chronobibliographie des sols à allophane (1809-1972) (fascicule 11A, 11B)  

(1973-1975) (	"	11C)
(1976) (	"	11D)
(1977) (	"	11E)
(1978-1979) (	"	13)
(1980-1981) (	"	14)
(1982-1984) (	"	15)
  
- ORSTOM-Guadeloupe, 1976, 1977, 1978, 1979, 1981, 1983, 1985
  
- ADVANCE IN SOIL SCIENCE  
volume 2  
Springer-Verlag 1985
  
- DIXON J.B., WEED S.B.  
Minerals in soil environments  
Soil Sci. Soc. of America, 1977
  
- THENG B.K.G.  
Soils with variable charge  
N.Z. Society of Soil Science, 1980
  
- FRIPIAT J.J.  
Advanced techniques for clay mineral analysis  
Elsevier, 1982
  
- SMITH K.A.  
Soil analysis  
M.Dekker, 1983